

1896.

N. 6.

# ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. OREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 58. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE 58. BANDES 2. HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.



LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.*

# Inhalt.

	Seite
1. A. P. Sokolow. Experimentelle Untersuchungen über die Electrolyse des Wassers. (Erste Mittheilung) . . . . .	209
2. I. Klemenčič. Ueber den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen . . . . .	249
3. F. Koláček. Ueber electriche Oscillationen in einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel. Ein Beitrag zur Theorie der Spectra einfachster Beschaffenheit . . . . .	271
4. H. Veillon. Ueber die Magnetisirung des Stahles durch die oscillatorische Entladung der Leydener Flasche . . . . .	311
5. A. Ebeling u. E. Schmidt. Ueber magnetische Ungleichmässigkeit und das Ausglühen von Eisen und Stahl . . . . .	330
6. A. Ebeling. Prüfung der magnetischen Homogenität von Eisen- und Stahlstäben mittels der electricen Leitungsfähigkeit . . . . .	342
7. O. Zoth. Beitrag zur Kenntniss der Röntgen'schen Strahlung und der Durchlässigkeit der Körper gegen dieselbe . . . . .	344
8. F. Auerbach. Die Härtescala in absolutem Maasse . . . . .	357
9. F. Auerbach. Bestimmung einiger hoher Elasticitätsmoduli, nebst Bemerkungen über die Ermittlung von Moduli mit einem Minimum von Material . . . . .	381
10. L. Hermann. Zur Frage betreffend den Einfluss der Phasen auf die Klangfarbe . . . . .	391
11. P. Glan. Zur Photographie in naturähnlichen Farben . . . . .	402
12. A. Blümcke. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. A. Oberbeck: „Ueber den Verlauf der electricen Schwingungen bei den Tesla'schen Versuchen“ . . . . .	405
13. P. Lebedew. Notiz über den Betrieb der Inductorien und Stimmgabeln von Gleichstromcentralen . . . . .	408
14. E. Ketteler. Notiz, betreffend die Natur der Röntgen'schen X-Strahlen . . . . .	410
15. K. Wesendonck. Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Christiansen über den Ursprung der Berührungselectricität . . . . .	411
16. F. Neesen. Einrichtung an der hahulosen Quecksilberluftpumpe . . . . .	415

~~~~~

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

~~~~~







## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 58.

1. *Experimentelle**Untersuchungen über die Electrolyse des Wassers;  
von A. P. Sokolow.*

(Erste Mittheilung.)

## 1. Aufgabe der Untersuchung.

In seiner dritten Abhandlung über die Thermodynamik chemischer Vorgänge<sup>1)</sup> wendet Helmholtz den Satz von der freien Energie auf die Erscheinungen der Electrolyse und der Polarisation an und kommt zu folgendem wichtigen Schlusse: Die zur Zersetzung des Wassers erforderliche electromotorische Kraft ist unmittelbar abhängig von den Dichtigkeiten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, die an den Electroden vorhanden sind; je geringer diese Dichtigkeiten, eine desto schwächere electromotorische Kraft ist im Stande, die Zersetzung des Wassers hervorzubringen, und in einer vollkommen gasfreien Flüssigkeit kann keine untere Grenze als Null für diese Kraft existiren.

Bezeichnet man mit  $p_h$  den Druck des Wasserstoffs H über der Flüssigkeit der Kathode, mit  $p_o$  den des Sauerstoffs O über der Flüssigkeit der Anode, so ist nach Helmholtz die electromotorische Kraft der Polarisation, in Volt ausgedrückt, gleich

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= A_a + 10^{-7} \eta \vartheta \left\{ R_h \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_o} \log_e \frac{p_h}{p_a} \right. \\ &\quad \left. + R_o \frac{\alpha_o}{2\alpha_h + \alpha_o} \log_e \frac{p_o}{p_h} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hier bedeutet  $A_a$  den Werth von  $A$  bei  $p_h = p_o = p_a$ , dem Atmosphärendrucke,  $\vartheta$  die absolute Temperatur des Voltameters,  $\alpha_h$  und  $\alpha_o$  die Atomgewichte von H und von O,  $R_h$

1) Helmholtz, Wissenschaftl. Abh. 3. p. 92.

und  $R_0$  deren Gasconstanten,  $\eta$  das electrochemische Aequivalent des Wasserstoffs.

Diese Formel ist auch auf den Fall gemischter Gase anwendbar und hier vereinfacht sie sich zu

$$(2) \quad E = E_0 + \frac{10^{-7} \eta \vartheta R_h}{6} \log_e p,$$

wenn  $p$  den Druck des Knallgases über der Flüssigkeit und  $E_0$  eine neue Constante bedeutet.

Helmholtz suchte auf experimentellem Wege die Richtigkeit der letzten Formel zu prüfen. Es handelte sich darum, für einen gegebenen Druck des Knallgases über der Flüssigkeit die minimale electromotorische Kraft festzustellen, welche eben im Stande ist, neues Gas zu entwickeln. Zu diesem Zwecke bediente er sich zuerst der Beobachtung erster von den Electroden aufsteigender Gasbläschen, doch kam er bald zu dem Schlusse, dass diese Methode kein sicheres Kriterium der begonnenen Wasserersetzung bieten konnte. Infolge der Adhäsion der Gase an den Electroden, ihrer Auflösung in der Flüssigkeit und der Capillarkräfte derselben, wird hier eine dem Siedeverzuge analoge Erscheinung beobachtet und die Abscheidung der Gasblasen sehr erschwert. Deshalb wandte sich Helmholtz in seiner letzten Arbeit<sup>1)</sup> einer sichereren Methode zu, die auf der Beobachtung der Druckzunahme des Knallgases im Voltameter beruht.

Es wurden von ihm zwei Versuche angestellt, wo der Druck des Knallgases 10 mm Wasser, bez. 742 mm Quecksilber betrug. Als Grenze der Wasserersetzung ergab sich im ersten Falle  $A_1 = 1,64$  Volt, im zweiten aber  $A_2 = 1,775$  Volt; die Differenz beider Werthe = 0,135 Volt entspricht sehr nahe der Theorie, welche nach Formel (2) 0,1305 liefert.

Aus seiner Theorie hat Helmholtz noch den wichtigen Schluss gezogen, dass das Wasser immer ein Quantum Knallgas in dissociirtem Zustande enthalten muss. Bezeichnet man den osmotischen Druck dieses Gases mit  $p$  und mit  $q$  seine Menge in einem Cubikcentimeter Wasser, so ist nach der Helmholtz'schen Berechnung

1) Helmholtz, „Weitere Untersuchungen, die Electrolyse des Wassers betreffend“. Wiss. Abh. 3. p. 267.

$$p = p_a 0,2923 \cdot 10^{-38} \text{ und } q = 1,6 \cdot 10^{-42} \text{ g/cm}^3. {}^1)$$

Diese Zahlen wurden erhalten auf Grund seiner ersten Versuche mit Gasblasenabscheidung, wo er für  $A_a$  den Werth 1,6447 Volt fand; machen wir aber von seinen letzten, genaueren Beobachtungen Gebrauch, nach denen  $A_a$  sich zu 1,783 Volt berechnet, so ist

$$p = p_a \cdot 10^{-43} \text{ und } q = 5,4 \cdot 10^{-46} \cdot \text{g/cm}^3.$$

Seit Helmholtz' klassischen Untersuchungen sind mehrere theoretische Arbeiten erschienen, welche die Frage über die galvanische Polarisation hauptsächlich vom Standpunkte der neueren Dissociationstheorie der Lösungen zu begründen suchen, so namentlich die Untersuchungen von Ostwald<sup>2)</sup>, Arrhenius<sup>3)</sup>, Jahn und Schönrock<sup>4)</sup> u. A. Diese Theorien führen für den Fall der Wasserzersetzung zu derselben Grundformel (1), welche von Helmholtz unabhängig von allen Specialhypothesen abgeleitet war.

Was aber die experimentelle Seite der Frage anbetrifft, so ist seitdem, meines Wissens, keine bedeutendere Arbeit erschienen, welche die Frage in der von Helmholtz eingeschlagenen Richtung noch weiter zu verfolgen suchte.<sup>5)</sup> Indessen erscheint ein weiteres Studium der Erscheinungen an der Grenze der Electrolyse und eine genauere Bestimmung der wichtigen Constante  $A_a$  der Formel (1) sehr wünschenswerth. Es ist vorerst beachtenswerth, dass bei der Helmholtz'schen Bestimmung dieser Constante die Methode der Blasenabscheidung einen bedeutend kleineren Werth ergeben hat (1,645 Volt), als die empfindlichere Druckmessungsmethode

1) Bei Helmholtz ist irrthümlich  $q = 0,2655 \cdot 10^{-36}$  angegeben (Wiss. Abh. 3. p. 109).

2) Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. 2. p. 895. 1893.

3) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. 11. p. 805. 1893.

4) Jahn u. Schönrock, Ztschr. f. phys. Chem. 16. p. 14. 1895.

5) Die späteren ausgedehnten Untersuchungen von Le Blanc (Ztschr. f. phys. Chem. 8. p. 299. 1891), welche mit dieser Frage in nahem Zusammenhange stehen, sind nach einer Methode ausgeführt worden, welche eben für die Wasserzersetzung leider keinen Anspruch auf Genauigkeit haben kann (vgl. Kritik dieser Methode bei Wiedenburg, Ztschr. f. phys. Chem. 14. p. 174. 1894). Doch scheinen sie auch die weiter angeführte Behauptung zu unterstützen.

(1,783 Volt). Die Differenz beträgt beinahe 0,14 Volt und entspricht einer mehr als tausendfachen Druckzunahme. Andererseits stehen die Ergebnisse der Helmholtz'schen Beobachtungen überhaupt in scharfem Widerspruche mit denen anderer Physiker und namentlich mit den Versuchen von Bartoli<sup>1)</sup> und Arons<sup>2)</sup>, welch' letztere schon bedeutend unter 1 Volt (bis 0,33 Volt) die Entwicklung von Gasblasen constatirten. Allerdings ist die Möglichkeit einer anderen Deutung für einige solcher Versuche nicht ausgeschlossen; so fand bei Bartoli nur Wasserstoffausscheidung an der spitzenförmigen Kathode statt, und das konnte (worauf schon Helmholtz hingewiesen) durch die Anwesenheit des occludirten Wasserstoffs im Platin der Anode und dessen electrolytische Convection an die Kathode erklärt werden.

In ähnlicher Weise lassen sich auch diejenigen Versuche von Arons deuten, wo er nur Sauerstoffblasen an dem als eine der Electroden dienenden Platinspiegel beobachtete, d. h. alle seine Versuche unter 1 Volt. Man braucht nur voraussetzen, dass die als zweite Electrode gebrauchte platinirte Platte occludirten Sauerstoff enthielt, welcher durch den Strom auf den Platinspiegel convectirt wurde. Diese Voraussetzung wird besonders durch die neueren Versuche von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields<sup>3)</sup> unterstützt, welche zeigen, dass das Platinmoor den Sauerstoff aus der Atmosphäre in sehr grosser Menge (bis zu 100 Vol.) zu absorbiren vermag und erst bei Erwärmung über 200° wieder abgibt.

Nun hat aber Arons bei diesen Versuchen noch die wichtige Beobachtung gemacht, dass ein Meidinger-Element (1 Volt) schon im Stande ist, auf dem Spiegel sowohl Sauerstoff- als auch Wasserstoffblasen zu entwickeln. Hier hat man also mit der wirklichen Wasserzersetzung durch 1 Volt zu thun, und diese Thatsache ist keinesfalls mit den Helmholtz'schen Beobachtungen zu vereinigen.

Es kann endlich gegen die Genauigkeit der letzteren noch ein Einwand von Seiten der Molecularphysik erhoben werden.

1) Bartoli, Beibl. 1. p. 423. 1877 und 2. p. 566. 1878.

2) Arons, Wied. Ann. 41. p. 473. 1890.

3) L. Mond, W. Ramsay and J. Shields, Trans. of Roy. Soc. 186 (A). p. 657. 1895.



Es lässt sich nämlich, wie zuerst Guillaume<sup>1)</sup> gethan, aus dem Werthe der Dissociation  $q$  des Wassers und der wahrscheinlichen Grösse der Molecüle, der gegenseitige mittlere Abstand der dissociirten Gasatome im Wasser berechnen; mit den Helmholtz'schen Werthen von  $q$  erhält man aber für diesen Abstand unmöglich grosse Zahlen: 1700 m, bez. 540 km (je nachdem man den ersten oder den zweiten Werth von  $q$  benutzt).

Alle diese Ueberlegungen weisen darauf hin, dass die Helmholtz'schen Untersuchungen die Frage noch nicht erschöpfen, was er übrigens auch selbst betont.<sup>2)</sup> Deshalb habe ich seit einigen Jahren neue Untersuchungen unternommen; obwohl sie zur Zeit noch nicht ganz abgeschlossen sind, will ich einige Resultate schon jetzt mittheilen. Meine Versuche beziehen sich hauptsächlich auf folgende Punkte:

1. Auffinden eines directen Beweises, dass die Zersetzung des Wassers durch beliebig kleine electromotorische Kräfte bewirkt wird;

2. Versuch, den Druck des durch ein Calomel-Element entwickelten Knallgases zu bestimmen;

3. Verfeinerung der Beobachtung aufsteigender Gasblasen und genauere Ermittlung der Helmholtz'schen Constante  $A_0$ ;

4. Studium der Verzögerungsphänomene bei der Electrolyse, welche, wie ich fand, eine sehr bedeutende Rolle spielen.

Im vorliegenden Theile werde ich jedoch nur die drei ersten Fragen berühren; die vierte soll den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden.

## 2. Directer Beweis der Wasserzersetzung durch beliebig kleine electromotorische Kräfte.

Die meisten Physiker zweifeln heutzutage nicht mehr daran, dass die Wasserzersetzung bei jeder, wenn auch noch so geringen electromotorischen Kraft stattfindet, wie dies auch die Helmholtz'sche Theorie verlangt; es ist aber nicht zu leugnen, dass wir einen directen experimentellen Beweis für diese Behauptung bis jetzt nicht besitzen: die oben citirten

1) Guillaume, Journ. de Phys. (2) 9. p. 92. 1890. Der von Guillaume berechnete Werth dieses Abstandes = 100 m wurde mit der unrichtigen Zahl  $q = 0,26 \cdot 10^{-36}$  erhalten.

2) Helmholtz, Wiss. Abh. 3. p. 268.

Versuche von Bartoli und Arons, auf die man sich dabei gewöhnlich beruft, können, wie gesagt, nicht als stichhaltig gelten, wenigstens für electromotorische Kräfte kleiner als 1 Volt. Uebrigens ist man bei diesen Versuchen nicht unter 0,33 Volt herabgegangen, sodass die Möglichkeit der Wasserzersetzung innerhalb dieser Grenze immerhin noch eines experimentellen Beweises bedarf.

Als Beweis werden ferner die Polarisationserscheinungen eines geladenen Voltameters hinzugezogen, die man bei jeder electromotorischen Kraft beobachtet; meiner Meinung nach können aber dieselben schwerlich als solche angesehen werden, da sie schon vom Standpunkte der alten Helmholtz'schen Theorie der Polarisation, wo solche Zersetzung unterhalb 1 Volt nicht vorausgesetzt war, eine befriedigende Erklärung fanden.

Meine erste Aufgabe bestand deshalb darin, ein empfindliches Kennzeichen zu finden, nach welchem man unmittelbar auf die stattfindende Wasserzersetzung schliessen könnte. Ich kam bald auf den Gedanken, die Polarisationserscheinungen selbst in folgender Weise zu benutzen. Man stelle sich ein Voltameter mit zwei Platinplatten als Electroden vor, und in der Nähe jeder Platte eine isolirte Platinspitze. Leitet man einen Strom durch die Platten, so werden dieselben polarisirt und, der Helmholtz'schen Theorie gemäss, mit Gasschichten von bestimmter Dichtigkeit bedeckt: die Anode mit Sauerstoff, die Kathode mit Wasserstoff. Da aber diese Gase electrisch neutral und also ganz frei sind, diffundiren sie in der Flüssigkeit und müssen so nach einiger Zeit zu den benachbarten Spitzen gelangen und dieselben auch, im gleichen Sinne wie die Platten, polarisiren. Die Polarisation lässt sich leicht mit Hülfe eines empfindlichen Electrometers nachweisen, indem man die Spitzen nacheinander mit dem Electrometer in Verbindung setzt und irgend einen ausserhalb der Strombahn liegenden Punkt des Voltameters zur Erde ableitet. Mit einem solchen Apparat lässt sich sogar die Prüfung der Helmholtz'schen Theorie noch weiter verfolgen: da die Polarisation des Platins durch Gase ausschliesslich von der Dichtigkeit derselben auf der Oberfläche des Metalls abhängt, so müssen die Spitzen nach einiger Zeit ebenso stark polarisirt erscheinen, wie die benachbarten Platten selbst; zur Prüfung braucht man

also nur den Versuch genügend lange andauern zu lassen und den zeitlichen Verlauf der Polarisation der Spitzen und der Platten zu beobachten.

Das von mir zu diesem Zwecke construirte Voltameter hatte die Gestalt einer ringförmigen Röhre *O* (Fig. 1) von ca. 1,5 cm im Durchmesser und 12 cm Höhe; in der Mitte beider Verticalzweige derselben sind mittelst angenieteter Platindrähte zwei Platinscheiben *A* und *A'*, 1 cm im Durchmesser und ungefähr 0,1 mm Dicke, eingeschmolzen. Sie bildeten die Electroden des Voltameters. Unter den Scheiben, ca. 0,5 mm von ihnen entfernt, befanden sich die Spitzen *a* und *a'*, Enden zweier Platindrähte von 0,1 mm Dicke, welche in das ringförmige Rohr, 8 cm von den Einschmelzstellen der Scheiben, eingeschmolzen waren; sie sind der ganzen Länge nach im Innern des Voltameters (mit Ausnahme der Enden *a* und *a'*) mit Glas bedeckt.

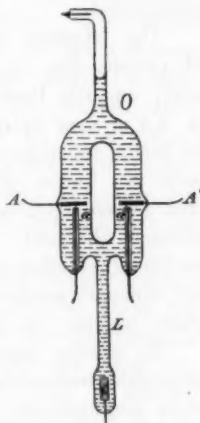


Fig. 1.

Den unteren Theil des Apparates bildete ein 15 cm langes und enges Rohr *L*, in dessen Erweiterung eine zusammengerollte Platinplatte *G* eingeschmolzen war. Die letztere hatte  $3 \times 4$  cm Oberfläche und blieb während der Versuche immer zur Erde abgeleitet.

Es durfte angenommen werden, dass der electrische Zustand der Platte, nachdem er sich einmal eingestellt hatte, dank ihnen, im Vergleich mit den Scheiben, beträchtlichen Dimensionen und ihrer bedeutenden Entfernung von letzteren, keinen bedeutenden Schwankungen, infolge wiederholter Polarisationen der Scheiben, unterliegen würde.

Das Voltameter wurde mit einer 10 proc. Lösung Schwefelsäure gefüllt und an eine Bessel-Hagen'sche Quecksilberluftpumpe angeschmolzen. Es wurde binnen drei Wochen unter wiederholtem Erwärmen fortwährend ausgepumpt; schliesslich war innerhalb mehrerer Tage keine Druckzunahme wahrnehmbar ( $< 0,001$  mm).

Sodann blieb das Voltameter während vier Monate in sich selbst geschlossen — alle Scheiben und Spitzen waren metallisch mit der Platte *G* verbunden, wodurch ich eine vollständige Ausgleichung des electrischen Zustandes im Apparate zu erzielen hoffte.

Zur Messung der Potentiale bediente ich mich bei Versuchen mit sehr geringen electromotorischen Kräften ( $< 0,01$  Volt) eines empfindlichen Lippmann'schen Electrometers, für grössere electromotorische Kräfte dagegen wurde ausschliesslich das Mascart'sche Quadrantelectrometer in etwas veränderter Form angewendet.

Um letzteres empfindlich und genau zu machen, habe ich erstens den concaven Spiegel durch einen Planspiegel ersetzt, um alle Beobachtungen mit Fernrohr und Scala (diese ca. 3,5 m vom Spiegel entfernt) auszuführen, zweitens nahm die Stelle des dicken und langen Platinstiftes der Electrometernadel ein kurzer Aluminiumstift ein, welcher unten in einen ganz feinen (0,025 mm) Platindraht mit angehängtem Platincylinder übergeht; der Cylinder und ein Theil des Drahtes tauchten ins Gefäss mit Schwefelsäure. Diese musste von Zeit zu Zeit erneuert werden, da sich auf der Oberfläche Staub niedersetzte, welcher die freie Schwingung der Nadel beeinträchtigte.

Es wurden immer nur die ersten Ausschläge der Electrometernadel beobachtet; zum Zwecke, das Instrument in diesem Sinne empfindlicher zu machen, wurde nicht reine Schwefelsäure, sondern eine Mischung mit Wasser angewandt (1 Vol.  $H_2O$  + 2 Vol.  $H_2SO_4$ ).

Zur constanten Ladung der Nadel diente gewöhnlich eine Batterie aus 100 Elementen von L. Clark, in Form langer Reagenzcyylinder mit concentrirter Lösung von  $ZnSO_4$ , statt trockener Paste, gefüllt, um die Polarisation der Batterie durch zufällige Schliessungen derselben zu vermeiden; bei dieser Ladung erreichte die maximale Empfindlichkeit des Electrometers 600 Sct. auf 1 Volt. War solche Empfindlichkeit noch ungenügend, so wurde die Clark'sche Batterie noch durch eine Gouy'sche, bestehend aus 121 Elementen mit Quecksilberoxyd, verstärkt, und manchmal setzte ich noch eine Zamboni'sche Säule hinzu, wodurch der erste Ausschlag bis auf 2000 Sct. für 1 Volt wuchs.

Die Versuchsanordnung der Apparate war die folgende:

Von jeder Scheibe und Spitze führten isolirte Drähte zu den vier auf einer Paraffinscheibe befestigten und mit Quecksilber gefüllten Stahlnäpfchen, deren jedes durch einen isolirten Metallbügel mit einem fünften Napf verbunden werden konnte; letzterer aber communicirte vermittels einer Wippe mit dem Electrometer, und so war es möglich, die Potentiale der Scheiben und Spitzen jeden Augenblick zu messen. Von den Scheiben führten zwei andere isolirte Drähte zu einem Commutator, der das Voltameter in den Kreis einer Stromquelle mit bestimmter electromotorischer Kraft einschaltete; diese wurde durch Abzweigung von einem durch 1000  $\Omega$  geschlossenen Daniell gebildet. Das Element stand auf einer Paraffinscheibe und wurde jeden Tag durch ein neues ersetzt, wenn der Versuch mehrere Tage dauern sollte. Es muss endlich hervorgehoben werden, dass zur Beseitigung der Electricitätsleitung durch die Glasröhre auf der Strecke zwischen den Scheiben und Spitzen — diese mit Stanniol bedeckt und zur Erde abgeleitet wurde.

Jetzt lasse ich die Beschreibung derjenigen Beobachtungen an dem Apparate *O* (Fig. 1) folgen, welche directen Bezug auf seinen ursprünglichen Zweck haben — die Wasserzersetzung nachzuweisen. Das Hauptinteresse bieten hier die Fälle, wo die electromotorische Kraft möglichst klein war; es werden deshalb nur die Versuche beschrieben, bei welcher sie 0,05 Volt nicht überschritt.

Einige Tage vor Beginn der Versuche wurden die Scheiben und Spitzen von der Platte *G* isolirt und nie wieder mit ihr in Verbindung gesetzt; die Scheiben, wenn nicht polarisirt, blieben seitdem immer metallisch unter einander verbunden, die Spitzen aber standen ganz isolirt. Es erwies sich, dass in unpolarisirtem Zustande die Potentiale der Spitzen überhaupt nur wenig von dem der Scheiben abwichen, das letztere aber sich bedeutend vom Potential der Platte *G* unterschied.

Dieser Umstand blieb indessen nicht ganz constant, sondern unterlag beständigen, wenn auch langsamen Schwankungen, besonders nach jeder erfolgten Polarisation der Scheiben; übrigens kehrte das Potential nach 24 Stunden meistens zu seinem Anfangswerthe zurück.

Da aber das Constantbleiben des Anfangspotentials während des Versuches nothwendig ist, um die Grösse der Polarisation von Scheiben und Spitzen berechnen zu können, habe ich nur diejenigen Beobachtungen für gelungen gehalten, bei welchen nach einer 24 Stunden lang andauernden Entladung des Voltameters das Potential der Scheiben von dem Anfangswerthe desselben nicht merklich abwich. In allen weiter unten angeführten Beispielen ist diese Bedingung erfüllt und ich habe mir erlaubt in den Tabellen nicht die unmittelbar beobachteten Werthe, sondern die Grössen der Polarisation (die Differenzen zwischen den augenblicklichen Werthen des Potentials und seinem Anfangs- bez. Endwerthe) anzuführen. Zur Erklärung lasse ich die Resultate einiger Beobachtungen folgen.

1. Die Scheiben  $A$  und  $A'$  wurden durch  $E = 0,005 D$  polarisirt,  $A$  positiv,  $A'$  negativ; zur Messung der Potentiale diente ein Lippmann'sches Electrometer, dessen 3,4 Scalentheile  $0,001 D$  entsprachen. Das Anfangspotential der Scheiben und Spitzen war  $P_0 = -24,0$  (kathodische Polarisation). Es wurden im Verlauf des Versuches folgende Polarisationen der Scheiben und Spitzen beobachtet (die Zeit vom Augenblicke der Stromschliessung gerechnet):

Spitze $a$ (+)	Zeit	Spitze $a'$ (-)
+ 1,0	1 <sup>m</sup>	—
+ 2,0	2	—
+ 2,0	3	- 2,5
+ 2,0	5	- 3,0
+ 2,0	35	- 5,0
+ 2,0	2 <sup>h</sup> 22	- 6,2
+ 7,0	2 32	- 6,2
+ 7,0	3 22	- 6,0
+ 8,0	3 32	- 6,0
Scheiben: $A = + 9,0$		$A' = - 8,0$

Die Entladung der Scheiben erfolgte nach 4<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, die Beobachtung der Spitzen wurde fortgesetzt.

Spitze $a$ (+)	Zeit	Spitze $a'$ (-)
—	4 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>	- 3,5
+ 2,0	4 35	- 3,5
+ 2,0	5 0	- 1,0
+ 1,0	5 10	- 1,0

Nach 5<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> war der Potential der Scheiben = - 24.



2. Am nächsten Tage wurde der Versuch wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass die Polarisirung der Scheiben umgekehrt erfolgte, d. h.  $A$  negativ,  $A'$  positiv. Anfangspotential =  $-25,0$ .

Spitze $a$ (-)	Zeit	Spitze $a'$ (+)
- 1,0	1 <sup>m</sup>	—
- 2,5	3	—
- 2,5	5	+ 1,0
- 2,5	10	+ 3,0
- 2,5	15	+ 4,0
- 6,5	20	+ 4,0
- 6,5	30	+ 5,5
- 7,5	3 <sup>h</sup> 26	+ 5,5
- 7,5	3 40	+ 6,8
Scheiben: $A = - 9,0$	3 42	$A' = + 8,0$

Nach 3<sup>h</sup> 45<sup>m</sup> wurden die Scheiben entladen. Die Polarisirungen der Spitzen änderten sich nachher folgendermassen:

Spitze $a$ (-)	Zeit	Spitze $a'$ (+)
—	4 <sup>h</sup>	+ 5,0
- 3,5	4 2	+ 5,0
- 1,5	4 7	+ 5,0
- 1,5	4 20	+ 2,3

Nach 24 Stunden war das Potential der Scheiben, sowie das der Spitzen =  $-25,0$ .

Es ist dabei zu bemerken, dass in allen diesen Versuchen die Potentialdifferenz der beiden Scheiben sofort nach dem Stromschluss gleich der polarisirenden electromotorischen Kraft wurde und unverändert auf dieser Höhe blieb, während die einzelnen Potentiale fortwährend langsamen Aenderungen unterworfen waren.

Aus der Betrachtung beider Tabellen überzeugt man sich, dass bald nach dem Stromschlusse die Spitzen ihre Potentiale zu ändern anfangen, indem sie sich in demselben Sinne, wie die benachbarten Scheiben polarisiren und ihre Polarisirungen mit der Zeit sich denjenigen der Scheiben nähern: schon 4—5 Stunden nach Beginn erreichen die Werthe der ersten 75—80 Proc. der letzteren, und es unterliegt keinem Zweifel, dass man beim fortgesetzten Versuche zuletzt eine vollkommene Gleichheit derselben beobachten würde. Ferner bemerkt man,

dass gleich nach der Ausschaltung der Stromquelle die Spitzen ihre Polarisation zu verlieren anfangen, welche langsam und bis auf Null schwindet. Es finden sich also in diesen Versuchen alle Folgerungen der Theorie vollkommen bestätigt.

Ganz dieselben Erscheinungen wurden auch bei der electromotorischen Kraft  $E = 0,002 D$  beobachtet: innerhalb 4 Stunden erreichte hier die gesammte Polarisation der Spitzen 0,9 jener Grösse, und nach der Entladung verschwand sie wieder schon im Verlaufe von 2 Stunden.

Ich entnehme jetzt zwei Beispiele aus derjenigen Versuchsreihe, wo die Beobachtungen mit dem Mascart'schen Electrometer ausgeführt wurden und die Polarisation jedesmal mehrere Tage dauerte; es wurden dabei sowohl die Potentiale der Scheiben, als auch die der Spitzen gemessen. In den Tabellen sind wieder direct die Werthe der Polarisationen angegeben.

3. Die Scheiben wurden durch  $E = 1/101 D$  polarisirt,  $A$  positiv,  $A'$  negativ. Die erste Ablenkung des Electrometers bei  $1/101 D$  betrug 19 Scth. Das Anfangspotential der Scheiben war = -51,0.

Scheiben			Spitzen		
$A (+)$	Zeit	$A' (-)$	$a (+)$	Zeit	$a' (-)$
+ 11,0	25 <sup>sec</sup>	—	+ 5,0	12 <sup>m</sup>	—
+ 11,0	1 <sup>m</sup> 25 <sup>sec</sup>	— 8,0	+ 5,0	13	— 0,8
+ 11,0	3 <sup>m</sup>	— 8,2	+ 5,0	42	— 2,0
+ 10,5	4	— 8,2	+ 6,3	43	— 2,0
+ 10,1	10	— 8,2	+ 7,0	53	— 3,8
+ 10,1	11	— 9,0	+ 7,2	3 <sup>h</sup> 48 <sup>m</sup>	— 6,8
+ 9,0	54	— 10,0	+ 7,0	5 48	— 7,1
+ 8,0	3 <sup>h</sup> 46 <sup>m</sup>	— 11,0	+ 6,5	26 <sup>h</sup>	— 8,1
+ 8,2	5 46	— 10,8	+ 6,3	48	— 9,2
+ 7,5	26 <sup>h</sup>	— 11,5			
+ 7,1	48	— 11,9			

Nach 48<sup>h</sup> geschah die Entladung des Voltameters, worauf die Polarisation der Spitzen zu sinken anfang und 24<sup>h</sup> später besaßen die Scheiben und die Spitzen das Potential -53.

Auf diesen Unterschied zwischen dem Anfangs- und Endpotential wurde bei der Berechnung der Polarisationen Rücksicht genommen unter der Voraussetzung, dass sich derselbe gleichförmig mit der Zeit änderte.

4. Polarisation der Scheiben durch  $E = \frac{1}{21} D$ ;  $A$  positiv,  $A'$  negativ;  $\frac{1}{21} D$  giebt an dem Electrometer 40,2 Sct. Das Anfangspotential =  $-24,0$ .

Scheiben			Spitzen		
$A (+)$	Zeit	$A' (-)$	$a (+)$	Zeit	$a' (-)$
—	15 <sup>sec</sup>	— 18,0	+ 7,0	5 <sup>m</sup>	—
+ 21,0	1 <sup>m</sup> 45 <sup>sec</sup>	— 18,0	+ 7,0	6	— 2,0
+ 21,0	3 <sup>m</sup>	— 19,8	+ 15,2	36	— 6,5
+ 20,8	4	— 19,8	+ 15,0	27,5 <sup>h</sup>	— 21,0
+ 20,0	8	— 19,8	+ 14,8	47 <sup>h</sup>	— 21,6
+ 20,0	9	— 20,0	+ 14,0	24 × 3 <sup>h</sup>	— 23,0
+ 19,0	34	— 21,2	+ 13,9	24 × 4	— 22,5
+ 15,2	27,5 <sup>h</sup>	— 25,0	+ 13,0	24 × 5	— 24,0
+ 14,8	47 <sup>h</sup>	— 25,4	+ 11,6	24 × 7	— 26,0
+ 14,0	24 × 3 <sup>h</sup>	— 26,2			
+ 13,9	24 × 4	— 26,3			
+ 13,0	24 × 5	— 27,2			
+ 11,6	24 × 7	— 28,6			

Am siebenten Tage wurden die Scheiben, gleich nach Ablesung, von der Batterie isolirt und die Aenderung ihrer Potentiale weiter beobachtet; die Zeit ist weiter vom Augenblicke der Stromöffnung an gerechnet.

Scheiben			Spitzen		
$A (+)$	Zeit	$A' (-)$	$a (+)$	Zeit	$a' (-)$
+ 11,6	12 <sup>m</sup>	— 27,7	+ 11,6	14 <sup>m</sup>	— 26,3
+ 11,1	42	— 26,5	+ 11,6	38	— 25,7
+ 9,6	6,5 <sup>h</sup>	— 22,4	+ 9,6	6,5 <sup>h</sup>	— 23,9

Unmittelbar\* nach der letzten Beobachtung erfolgte die Entladung, wobei alle Scheiben und Spitzen untereinander verbunden waren und 20<sup>h</sup> nachher wurde ihr gemeinsames Potential =  $-23,4$ , nach 46<sup>h</sup> =  $-23,8$  gefunden.

Aus diesen Beispielen ersehen wir wieder, dass nach der Schliessung des Stromes die isolirten Spitzen in demselben Sinne, wie die benachbarten Electroden, allmählich polarisirt werden und darnach streben, mit diesen gleiche Polarisationswerthe zu erreichen, was nur durch die Annahme der Electrolyse des Wassers und durch die Diffusion der ausgeschiedenen Gase erklärt werden kann. Doch ist sehr beachtenswerth, dass der Unterschied zwischen den Potentialen der Scheiben

und der Spitzen sogar nach Ablauf mehrerer Tage noch bemerkbar bleibt, ungeachtet des kleinen Abstandes derselben voneinander ( $\frac{1}{2}$  mm). Dabei ist der Unterschied für die kathodische (Wasserstoff) Polarisation immer grösser als für die anodische (Sauerstoff); für die letztere sinkt er gewöhnlich nach einigen Tagen auf Null herab, während für die erstere dieses bei meinen Versuchen nie der Fall war. Ferner ist noch im Auge zu behalten, dass, obgleich die Gesamtpolarisation der beiden Scheiben schon von Anfang an der äusseren electromotorischen Kraft gleich wird, ihre einzelnen Polarisationen jedoch beständigen Veränderungen unterworfen sind, welche immer in ein und demselben Sinne vor sich gehen: die Wasserstoffpolarisation nimmt mit der Zeit zu, die Sauerstoffpolarisation dagegen nimmt ab. Anfangs ist die letztere immer etwas grösser, als die erstere, doch ist bald das Umgekehrte der Fall und nach einigen Tagen ist Polarisation durch Wasserstoff mehr als zweimal so stark als die durch Sauerstoff.

Man wäre vielleicht geneigt, durch diesen Umstand allein den oben erwähnten Unterschied im Verhalten kathodisch und anodisch polarisirter Spitzen zu erklären. Zur Entscheidung dieser Frage stellte ich einige Versuche in der Weise an, dass ich nicht die Platte *G*, sondern die Mitte des Verzweigungswiderstandes zwischen den Scheiben *A* und *A'* zur Erde ableitete: hier blieben also die Potentiale beider Scheiben schon von Anfang an einander gleich und entgegengesetzt, die beobachteten Aenderungen an den Potentialen der Spitzen konnten daher nur durch die Vorgänge an ihnen selbst bedingt werden; ungeachtet dessen blieb das Verhalten beider Polarisationen dasselbe, wie bei der früheren Anordnung. Zur Erläuterung lasse ich hier ein Beispiel folgen.

5. Die Platten wurden durch  $E = \frac{1}{51} D$  polarisirt, *A* negativ, *A'* positiv. Man beobachtete die Potentiale der Spitzen und von Zeit zu Zeit die der Scheiben; die Empfindlichkeit des Electrometers war anfangs = 16 Scth. für  $\frac{1}{51} D$ , sodass die Platten Ausschläge +8 und -8 ergaben. Nachher änderte sich die Empfindlichkeit mit der Zeit, wie es aus der Tabelle ersichtlich ist.

Spitze a (-)	Zeit	Spitze a' (+)
+ 0,5	0 <sup>m</sup>	0
+ 0,5	5,5	+ 1,2
0	7	+ 1,2
- 1,2	17,5	+ 1,2
- 1,2	19	+ 2,3
- 2,0	43	+ 3,0
Spitzen: - 6,0	24 <sup>h</sup>	+ 8,0
Scheiben: - 8,0		+ 8,0
Spitzen: - 6,0	2 × 24 <sup>h</sup>	+ 7,8
Scheiben: - 7,8		+ 7,8
Spitzen: - 6,9	3 × 24	+ 8,0
Scheiben: - 8,0		+ 8,0
Spitzen: - 7	5 × 24	+ 8,0
Scheiben: - 8		+ 8,0
Spitzen: - 8,0	8 × 24	+ 8,6
Scheiben: - 8,8		+ 8,8
Spitzen: - 7,8	11 × 24	+ 8,8
Scheiben: - 8,8		+ 8,8

Unmittelbar nach der letzten Beobachtung wurde das Voltameter entladen, die Spitzen wurden weiter beobachtet.

Spitze a (+)	Zeit	Spitze a' (+)
—	1 <sup>m</sup>	+ 7
- 8,8	2	+ 7
- 7,0	6	+ 7
- 7,0	8	+ 6,0
- 6,3	12	+ 6,0
- 6,3	16	+ 5,0
- 3,2	52	+ 3,2
+ 0,2	24 <sup>h</sup>	+ 0,2
0	2 × 24 <sup>h</sup>	0

Man ersieht also, dass während bei der Sauerstoffpolarisation des Potential der Spitze schon nach 24 Stunden mit dem der Scheibe gleich geworden ist, der Unterschied zwischen den Potentialen der mit Wasserstoff polarisirten Scheibe und Spitze noch nach 11 Tagen bestehen bleibt.

Die Thatsache steht offenbar im Zusammenhang mit der Occlusion des Wasserstoffs durch das Platin.

Andere Beobachtungen mit diesem Apparat sollen in der zweiten Mittheilung beschrieben werden.

### 3. Der Druck des durch ein Calomelement (1,072 Volt) entwickelten Knallgases.

Zur genauen Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Wasserzersetzung, die einem gegebenen Knallgasdruck entspricht, ist es erstens nothwendig, dass die Zersetzungszelle, bei kleinem Volumen, Electroden von bedeutender Oberfläche besitze, zweitens muss sie zur Messung geringster Druckänderungen mit einem empfindlichen Druckmesser versehen sein, und endlich muss der Versuch genügend lang fortgesetzt werden, damit der Druck im ganzen Apparate Zeit habe, in stationären Zustand zu gelangen, ungeachtet der langsamen Diffusion der Gase in der Flüssigkeit.

Der von Helmholtz in seiner Untersuchung gebrauchte Apparat entsprach nicht ganz diesen Anforderungen: die Zelle war mit Drahtelectroden von geringer Fläche versehen, und von der Druckzunahme überzeugte man sich aus der Vergrößerung der im oberen Theile der kugelförmigen Zelle eingeschlossenen Gasblase; endlich war die letztgenannte Bedingung wohl auch nicht genügend erfüllt. Alles dies musste dahinführen, dass die Werthe der electromotorischen Kraft bei gegebenen Knallgasdrucken zu gross gefunden wurden.

In der That zeigte mir ein vorläufiger Versuch, dass man sogar durch 1 Daniell bei passender Anordnung eine merkliche Drucksteigerung erzielen kann, und ich stellte mir die Aufgabe, durch ein einziges Volt das Knallgas im Voltameter bis zum entsprechenden Grenzdrucke zu entwickeln und diesen letzteren genau zu messen. Zu diesem Zwecke construirte ich mir einen Apparat, der nach mannichfachen Abänderungen folgende Gestalt hatte.

*P* (Fig. 2) ist eine Zersetzungszelle von ungefähr 100 ccn Inhalt mit zwei Platinplatten von  $6 \times 3$  cm Oberfläche als Electroden; sie ist aus bleifreiem<sup>1)</sup> Glase angefertigt. Die

1) Das bleihaltige Glas wird, wie ich fand, während der langen Versuchsdauer von der Schwefelsäure angegriffen, wobei das Blei in die Lösung tritt. Infolge dessen bedeckt sich die Anode allmählich mit einem gelben und dann braunen Ueberzuge von Bleisuperoxyd, wodurch die Reinheit des Versuches beeinträchtigt wird.



Platinplatten sind mit Hülfe angenieteter Platindrähte in das Glas der Zelle eingeschmolzen. Um alle Hähne und Schläffe zu vermeiden, ist die Zelle unmittelbar an eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe angeschmolzen, welche eine Abänderung der von Helmholtz angewandten darstellt. Die Einrichtung derselben ist ohne weiteres aus der Figur ersichtlich. Den oberen Theil bildet der MacLeod'sche Druckmesser  $SVT$ , welcher durch die Capillare  $T$  mit der Zelle communicirt. An der anderen Capillare  $S$  sind fünf Striche angebracht, zwei über, und drei unter der Erweiterung  $d$ . Durch das Heben des Reservoirs  $R$  mit Quecksilber wird das in dem Theile  $VS$  befindliche Gas comprimirt und in die Röhre  $S$  zusammen gedrängt, wo das Quecksilberniveau auf einem der fünf Striche eingestellt werden kann. Die auf einer Papierscala abgelesene Höhendifferenz des Quecksilbers in beiden Schenkeln  $S$  und  $T$  lässt dann den Druck im Apparate kennen. Auf diese Weise war es möglich, jeden Druck im Bereiche von 0,001 bis 6,0 mm zu messen.

Allerdings genügte hier das einfache Ablesen der Höhendifferenz noch nicht zur Berechnung des Druckes: die Zersetzungszelle enthielt nämlich eine ungefähr 25proc. Lösung der Schwefelsäure, sodass die Spannung des gesättigten Wasserdampfes in den Schenkeln  $S$  und  $T$  verschieden war. Um demnach den wahren Gasdruck zu erhalten, machte ich bei kleinen Drucken zwei Einstellungen des Quecksilbers in der Röhre  $S$  auf zwei fernabstehende Striche (auf den vierten oder fünften und auf den zweiten); aus den abgelesenen Höhendifferenzen liess sich dann der Gasdruck leicht berechnen. Bei grösseren Drucken dagegen wurde einfach der einmal ermittelte Spannungsunterschied des Dampfes aus der beobachteten Höhendifferenz abgezogen. Dieser Spannungsunterschied betrug

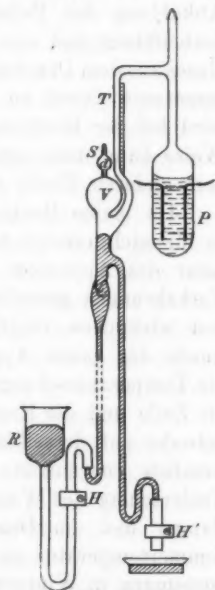


Fig. 2.

3,5 mm und blieb bei geringen Schwankungen der Zimmer-temperatur unveränderlich.

Uebrigens muss ich hier gleich bemerken, dass eine genaue Bestimmung des Gasdruckes bei Gegenwart von Wasser, wegen der Temperaturschwankungen und der Unmöglichkeit, in allen Theilen des Apparates eine gleiche Temperatur zu unterhalten, auf grosse Schwierigkeiten stösst. Es muss in der That jede Abkühlung der Zelle einen Niederschlag der Wasserdämpfe herbeiführen und damit auch ein theilweises Ueberströmen des Gases aus dem Druckmesser, sodass der unter diesen Bedingungen gemessene Druck zu gering ausfallen wird; das Umgekehrte wird bei der Erwärmung der Zelle der Fall sein. Auf diese Weise kann man sogar fast das ganze Gas in dem einen oder dem anderen Theile des Apparates ansammeln.

Da meine Beobachtungen mehrere Monate dauerten und es für mich unmöglich war, die ganze Zeit hindurch die Temperatur des Apparates constant zu unterhalten, mussten einige Vorkehrungen getroffen werden, damit die gemessenen Drucke den wirklichen möglichst entsprächen. Zu diesem Zwecke wurde der ganze Apparat auf einem Pfeiler angebracht, da die Temperaturschwankungen oben geringer waren, als unten; die Zelle und die Kugel des Druckmessers befanden sich dabei beinahe auf derselben Höhe. Ferner enthielt die Zelle eine ziemlich concentrirte Lösung von Schwefelsäure, um den Niederschlag des Wassers auf der Quecksilberoberfläche in der Pumpe und im Druckmesser bei allen Schwankungen der Zimmertemperatur zu verhindern; endlich wurden die Druckmessungen in Wintermonaten meistens in Nachmittagsstunden vorgenommen, nachdem die Temperatur sich bereits ziemlich gleichmässig vertheilt hatte.

Ausser dieser Schwierigkeit hatte ich dabei noch mit einer anderen zu kämpfen — mit der Uebersättigung des comprimierten Wasserdampfes in der Capillare *s*.

Es stellte sich nämlich heraus, dass die Höhendifferenz des Quecksilbers nach der Einstellung auf einen bestimmten Strich mit der Zeit fortwährend abnimmt, zuerst schnell, dann langsamer, um erst nach Verlauf einiger Zeit constant zu werden. Die Erscheinung steht im Zusammenhange mit der Bildung auf der Quecksilberoberfläche einer Wasserschicht aus

dem niedergeschlagenen Dampfe in der Capillare *S*. Diese Schicht bildet sich nie sofort nach dem Heben des Quecksilbers, sondern erst später und allmählich: bei geringen Drucken vergingen dabei mehrere Stunden, ehe die erste Wasserschicht sich bemerkbar machte, während bei grösseren Drucken dazu schon einige Minuten genügten; übrigens nimmt die vollständige Ausbildung der Wasserschicht immer wenigstens  $\frac{1}{2}$  Stunde in Anspruch.

Offenbar sind beide Erscheinungen — die langsame Bildung der Wasserschicht und das langsame Einstellen des constanten Druckes in der Röhre *S* — durch die Uebersättigung des comprimierten Wasserdampfes bedingt, welcher nur allmählich seine normale, der herrschenden Temperatur entsprechende Spannung annimmt. Um den Einfluss dieser neuen Fehlerquelle zu beseitigen, wurde das Ablesen der Höhendifferenz nicht früher vorgenommen, als nachdem die Wasserschicht schon ganz ausgebildet war. Bei geringen Drucken musste ich dazu bis zum nächsten Tage warten, bei grösseren aber geschah das Ablesen schon 1—2 Stunden nach dem Einstellen des Quecksilbers auf den Strich. Die auf diese Weise bestimmten Drucke waren, wegen der Absorption des Gases durch feuchte Röhrenwände, jedenfalls etwas kleiner als die wirklichen.

Um die Electroden der Zelle möglichst vollkommen vom occludirten Wasserstoff zu befreien, wurde die Zelle, mit starker Salpetersäure gefüllt, 3 Wochen stehen gelassen und dabei mehrmals bis zum Sieden der Säure erwärmt. Ausserdem wurde nachher an beiden Electroden binnen 10 Tagen Sauerstoff vermittle einer Hilfselectrode electrolytisch entwickelt.

Erst nach dieser Behandlung wurde die Zelle mit einer 25proc. Lösung von Schwefelsäure gefüllt und nach langem Auskochen an die Pumpe angeschmolzen. Dann begann das Auspumpen, welches unter wiederholtem Erwärmen der Zelle mehrere Wochen dauerte. Am Ende war das Vacuum im Apparate so vollständig, dass eine Erwärmung auf 60° die Flüssigkeit noch nicht zum Sieden brachte und die Druckmessung kaum noch merkliche Reste von Gasen ( $< 0,0005$  mm) nachwies. Leider blieb das Vacuum nur kurze Zeit so vollkommen; sobald das Auspumpen sistirt wurde, wuchs der Gasdruck allmählich wieder an und es blieb zuletzt nichts

anderes übrig, als mit Geduld abzuwarten, bis er seinen constanten Werth erreicht hatte.

Die nächstfolgende Tabelle giebt ein Bild von den mit der Zeit eingetretenen Veränderungen des Druckes.

15. IV. 93	$p = 0,0030 \text{ mm,}$	$t = 20^{\circ},$
25. IV. 93	$p = 0,0075 \text{ „}$	$t = 20^{\circ},$
3. V. 93	$p = 0,0070 \text{ „}$	$t = 19^{\circ},$
20. V. 93	$p = 0,0075 \text{ „}$	$t = 21^{\circ},$
10. X. 93	$p = 0,0075 \text{ „}$	$t = 18^{\circ},$
21. X. 93	$p = 0,0075 \text{ „}$	$t = 20^{\circ}.$

Es ist also der Druck schon am 25. IV. ganz constant geworden und während der folgenden 6 Monate erfuhr er keine merkliche Aenderung.

Am 22. X. 1893 wurde die Zelle mit den Polen eines Calomelelementes verbunden, dessen electromotorische Kraft durch Vergleich mit einem normalen L. Clark bei  $20^{\circ}$  gleich 1,072 Volt gefunden wurde. Ein Zusatzwiderstand wurde anfangs in den Stromkreis nicht eingeschaltet, und erst nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden schaltete ich ein astatisches Siemens'sches Galvanometer von  $800 \Omega$  Widerstand zur Messung der Stromstärke ein.

Unmittelbar nach dem Stromschlusse erschienen auf der Kathodenplatte Gasblasen, die den grössten Theil ihrer Oberfläche bedeckten und die Flüssigkeit in heftige Bewegung brachten; bald jedoch wurde die Gasentwicklung schwächer und nach 25 Minuten zeigten sich Gasblasen nur vereinzelt hie und da auf der Platte. Nach 3 Stunden hörte die Erscheinung ganz auf und wurde nie mehr beobachtet. An der Anode liessen sich gar keine Gasbläschen bemerken.

Da nach der vorgenommenen Behandlung der Zelle bedeutende Mengen von Wasserstoff in den Platinplatten nicht zu erwarten waren, konnte diese mehr als  $\frac{1}{2}$  Stunde beobachtete Wasserstoffabscheidung an der Kathode nur in der wirklichen Wasserzersetzung ihren Grund haben.

Uebrigens überzeugt man sich davon mit voller Sicherheit durch die Betrachtung der nächstfolgenden Tabelle, wo die Resultate der im Laufe von mehr als 13 Monaten unaufhör-

lich vorgenommenen Druckmessungen zusammengestellt sind; diese Messungen wurden anfangs täglich gemacht, späterhin aber alle 2—3 Tage. Der besseren Uebersichtlichkeit halber sind in der Tabelle nur wenige Zahlen angegeben, die grössten theils das Mittel aus mehreren Beobachtungen darstellen.

Datum der Beobachtung	Druck in Millimeter	Datum der Beobachtung	Druck in Millimeter
1893. X. 22	0,0075	1894. II. 20	0,210
24	0,090	26	0,230
25	0,115	III. 8	0,28
29	0,160	12	0,30
XI. 3	0,164	21	0,36
8	0,157	29	0,40
18	0,157	IV. 10	0,55
XII. 5	0,123	XI. 5	1,83
9	0,096	XII. 5	1,98
19	0,070	Den 5. ist der Strom geöffnet worden	
26	0,050	21	1,91
28	0,045	1895. I. 5	1,91
1894. I. 10	0,053	18	1,91
14	0,099	II. 2	1,90
21	0,118	13	1,90
30	0,157	25	1,85
II. 6	0,189	III. 6	1,83
13	0,193		

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass von dem Augenblicke des Stromschlusses an der Druck im Apparate zu wachsen beginnt, anfangs schnell, dann langsamer, bis er nach 14 Tagen 0,164 mm erreicht hat. Hier hört die weitere Drucksteigerung auf und wird sogar durch Druckabnahme ersetzt, welche ungefähr 2 Monate anhält und den Druck auf 0,045 mm reducirt. Nach Verlauf dieser Zeit jedoch nimmt der Druck wieder ununterbrochen während der ganzen weiteren Versuchsdauer zu und erreicht nach 13 Monaten den Werth von 1,98 mm. Beachtenswerth ist dabei, dass der mittlere tägliche Druckzuwachs mit der Zeit fortwährend grösser wird: so ist er im Januar 1894 = 0,035 mm, im Februar = 0,0034 mm, im März = 0,0052 mm und von April bis November = 0,0060 mm.

Da ein Ende dieses Druckzuwachses sich offenbar nicht absehen liess, öffnete ich am 5. December den Stromkreis und liess die Electroden isolirt. Die Druckmessungen wurden je-

doch noch weiter fortgesetzt, um sicher zu sein, dass die beobachteten Druckänderungen wirklich von der Electrolyse des Wassers herrührten.

Wie man sieht, blieb der Gasdruck seit der Stromunterbrechung nicht im Stillstand, sondern war in fortwährender langsamer Abnahme begriffen, sodass er nach Verlauf von 3 Monaten auf 1,83 mm gesunken war. Diese Druckabnahme beträgt  $\frac{1}{13}$  des ursprünglichen Druckes und ist zweifellos der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Gase zu Wasser zuzuschreiben. Der genannte Vorgang muss dabei hauptsächlich an den Electroden stattfinden, infolge der katalytischen Wirkung des Platins auf das Knallgas. Die im November und December 1893 beobachtete Druckabnahme musste wohl auch durch diese Wiedervereinigung bedingt werden, welche offenbar in diesem Zeitraume schneller sich ging, als die Neubildung der Gase durch die Electrolyse.

Gleichzeitig mit den Druckmessungen fand auch die Beobachtung der Stromstärke in der Zelle statt. Die Empfindlichkeit des dazu benutzten Siemens'schen Galvanometers war so gewählt, dass der Strom  $= 0,625 \cdot 10^{-8}$  Amp., die Ablenkung  $= 1$  Scth. ergab.

Die erste Strommessung geschah erst 6 Stunden nach dem Schlusse und ergab  $i = 1326$  Scth. Mit der Zeit nahm der Strom ab und nach 48 Stunden war er schon auf 170 Scth. gesunken; eine weitere Abnahme erfolgte nur sehr langsam, sodass nach 7 Tagen der Strom noch 50 Scth. betrug und einen Monat später zwischen 35 und 40 Scth. schwankte.

Es ist hier gleich zu bemerken, dass jegliche Erschütterungen des Apparates den Strom stark beeinflussten, und das war auch der Grund, warum der ganze Apparat auf einen steinernen, auf dem Gewölbe ruhenden Pfeiler aufgestellt wurde. Doch wurden dadurch die Erschütterungen nur abgeschwächt und die Stromänderungen blieben auch nachher unregelmässig. Die grösste Beständigkeit zeigte sich in den Wintermonaten, wo der mit Schnee bedeckte Boden keinen bedeutenden Erschütterungen unterworfen war. Ebenso nahm der Strom in der Nacht bedeutend ab, stieg jedoch am Tage wieder, mitunter sogar um das Doppelte. Besonders empfindlich gegen Erschütterungen erwies sich der Strom gegen Ende des Ver-



suches, als sich im Apparate bereits eine bedeutende Menge von Knallgas angesammelt hatte.

Bei solcher Unregelmässigkeit der Stromstärke können uns nur die Mittelwerthe derselben für grössere Zeitintervalle interessieren.

Diese Mittel, für jeden Monat berechnet, betrugen:

1893. XI. $i = 47,0$ ,	1894. II. $i = 39,0$ ,
XII. $i = 40,0$ ,	IV. $i = 42$ ,
1894. I. $i = 38,0$ ,	XI. $i = 56,0$ ,
II. $i = 39,0$ ,	XII. $i = 57,0$ .

Für die Zeit vom December 1893 bis April 1894 blieb also der Mittelwerth ungefähr auf derselben Höhe stehen ( $i = 39,0$ ), obschon der Gasdruck von 0,1 mm auf 0,4 mm gewachsen war. Später zeigte sich eine Tendenz zum Steigen, und November—December 1894 finden wir schon  $i = 56—57$ , bei einem Gasdrucke von 1,98 mm. Zweifellos müssen diese beiden Erscheinungen im Zusammenhang stehen, da der vermerkte Druck des Knallgases eine Verstärkung des Convectionstromes mit sich bringen muss. Andererseits aber kann die Stromzunahme zum Theil durch erhöhte Empfindlichkeit gegen Erschütterungen erklärt werden.

Es ist interessant, die Menge der durch die Zelle geflossenen Electricität und die des entwickelten Knallgases während der ganzen Versuchsdauer miteinander zu vergleichen. Dieser Vergleich kann allerdings nur eine rohe Schätzung sein, ohne Anspruch auf grosse Genauigkeit: der Strom zeigte beständige Schwankungen und eine unbekannte Gasmenge blieb von den Electroden absorbirt. Dennoch hat auch ein annähernder Vergleich seinen Werth.

Setzen wir die mittlere Stromstärke während der ganzen Versuchsdauer = 40 Scth., so bleiben wir jedenfalls noch bedeutend hinter der Wirklichkeit zurück. Es berechnet sich daraus für die ganze Electricitätsmenge rund 8,8 Coul., welches Quantum in der Zelle 0,092 mg H und 0,732 mg O entwickeln musste.

Andererseits betrug das innere, vom Gase allein eingenommene Volumen des Apparates nahe an 50 ccm und das

Knallgas hatte, wie wir sahen, 2 mm Druck. Die wirklichen Mengen von H und O über der Flüssigkeit waren also: 0,008 mg H und 0,064 mg O, d. h.  $\frac{1}{11}$  von den oben berechneten. Mit Rücksicht auf die Absorption der Gase in der Flüssigkeit wird dieses Verhältniss zu  $\frac{1}{10}$ . Die von den Platinplatten absorbirten Mengen von H und O können wir leider nicht in Betracht ziehen, da uns die Beobachtungsdaten fehlen. Jedenfalls aber werden diese Mengen, der oben citirten Arbeit von Mond, Ramsay und Shields<sup>1)</sup> gemäss, für die blanken Platten nur gering ausfallen, sodass durch ihre Berücksichtigung jenes Verhältniss wahrscheinlich keine bedeutende Correction erfahren dürfte.

So kommen wir zum Schluss, dass der bei der Polarisation durch kleine electromotorische Kräfte in einer Zersetzungszelle beobachtete Reststrom nur zum geringsten Theile durch die Wasserzersetzung selbst bedingt wird. Der Haupttheil verdankt seine Existenz den Convectionsströmen, durch welche die Menge der ausgeschiedenen Gase nicht vergrößert, wohl aber verkleinert werden kann.

Die Natur dieser Ströme kann zweierlei Art sein. Erstens werden sie durch die electrolytische Convection von H und O zu den Orten ihrer Entstehung hervorgerufen, sobald diese Gase durch Diffusion die entgegengesetzten Electroden erreichen, — das sind die eigentlichen Convectionsströme, die von Helmholtz entdeckt und studirt wurden; — durch dieselben erfahren die in der Zelle vorhandenen Mengen von H und O keine Veränderung. Zweitens aber können auch verschiedene Vorgänge, welche auf den Electroden vor sich gehen, den Reststrom unbegrenzt lange Zeit unterhalten. Die wichtigsten von ihnen sind: 1. An der Anode Bildung der von Berthelot<sup>2)</sup> entdeckten Ueberschwefelsäure aus der Schwefelsäure und dem frei werdenden Sauerstoff; 2. Bildung des Wasserstoffhyperoxyds auf der Kathode aus dem freien Sauerstoff und dem electricisch geladenen Wasserstoff, wie es zuerst von M. Traube<sup>3)</sup>, für schwache Ströme von 1 Dan. aber von Richarz<sup>4)</sup> nach-

1) l. c. p. 569.

2) Berthelot, Ann. de Chem. et de Phys. (5) 14. p. 345. 1878.

3) M. Traube, Chem. Ber. XV, p. 2434 b. 1882.

4) Richarz, Verhandl. Phys. Gesellschaft zu Berlin p. 83. 1887.

gewiesen wurde; zuletzt 3. Verbindung der neutralen Gase H und O zu Wasser, welcher Vorgang auf beiden Electroden unter der katalytischen Wirkung des Platins stattfinden kann. Alle diese Vorgänge werden eine Verminderung der Zersetzungsproducte in der Zelle zur Folge haben, was wiederum zur neuen Wasserzersetzung und also zu neuen Strömen Anlass geben muss.

Der erste Platz unter diesen Processen gebührt wahrscheinlich in unserem Falle der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds an der Kathode, da nämlich Richarz<sup>1)</sup> in den oben genannten Versuchen gefunden hat, dass der beobachtete Reststrom im späteren Stadium der Polarisation seinen Ursprung fast ausschliesslich (bis 0,9) diesem Vorgang verdankt. Uebrigens darf man auf Grund der Traube'schen<sup>2)</sup> Versuche annehmen, dass die Wasserbildung aus Knallgas bei Gegenwart von Platin, Palladium etc. nicht anders erfolgen kann, als durch die Bildung von  $H_2O_2$ , welches somit eine nothwendige Uebergangsstufe bei mehreren chemischen Vorgängen in der Zelle darstellt.

Nachdem die Zelle 3 Monate geöffnet gewesen war, verband ich sie am 6. März 1894 wiederum mit den Polen desselben Calomelelementes (1,070 Volt) und zwar so, dass der Strom in der ursprünglichen Richtung ging. Um eine starke Gasbildung in der ersten Zeit zu vermeiden, wurde in die Kette ein grosser flüssiger Widerstand (ungefähr 2 000 000  $\Omega$ ) eingeschaltet, dieser allmählich vermindert und nach einigen Tagen auf Null reducirt. Wie früher fanden auch diesmal häufige Druckmessungen und Strommessungen statt. Am 22. Mai wurde der Strom unterbrochen und die Zelle blieb bis zum Herbst geöffnet stehen.

Als Charakteristik der Druckänderung während jener Zeit mögen folgende Angaben dienen:

III. 6. $p = 1,83$ mm,	IV. 15. $p = 2,30$ mm,
18. $p = 1,92$ „	V. 22. $p = 2,53$ „

Es wuchs also der Druck fortwährend, und zwar sogar rascher, als das erste Mal; denn die mittlere tägliche Zunahme

1) l. c.

2) M. Traube l. c.

ist dieses Mal = 0,0090 mm, während sie damals von 0,0035 mm (im Anfange) auf 0,0060 mm (am Schlusse des Versuches) stieg. Dementsprechend war auch die Stromstärke im Voltameter dieses Mal bedeutend grösser als früher: im Durchschnitt hielt sie sich auf  $i = 140$  Scth., während früher der Mittelwerth 57 Scth. nicht überstieg.

Im November wurden die Beobachtungen des Knallgasdruckes wieder aufgenommen. Es war:

XI. 13.  $p = 2,32$  mm,

28.  $p = 2,36$  „

XII. 8.  $p = 2,35$  „

Wir können also annehmen, dass 6 Monate nach dem Stromöffnen ein annähernd constanter Druck sich im Apparate eingestellt hatte ( $p = 2,34$  mm). Da nun vor 6 Monaten  $p = 2,53$  war, muss ein Theil des Knallgases sich von neuem zu Wasser verbunden haben; dieser Theil beträgt  $\frac{1}{14}$  der ganzen Gasmenge, also beinahe ebenso viel, wie nach dem ersten Stromöffnen. Da aber damals die Zelle 3 Monate lang geöffnet gestanden hatte, und dieses Mal 6 Monate, so liegt der Gedanke nahe, dass die Wiedervereinigung von H und O hauptsächlich in der ersten Zeit nach dem Oeffnen stattfindet, wo die Electroden noch polarisirt sind.

Das allgemeine Resultat dieses Theils der Untersuchung lässt sich in Folgendem zusammenfassen.

Im Gegensatz zu den Helmholtz'schen Angaben kann 1 Volt so viel Knallgas entwickeln, dass der Gasdruck leicht messbar wird. Doch geht dabei die Wasserzersetzung ausserordentlich langsam vor sich, sodass in meinem Versuche 16 Monate nothwendig waren, um den Druck auf 2,53 mm zu bringen. Durch diese Langsamkeit der Electrolyse muss man es erklären, dass sie von Helmholtz nicht unterhalb 1,64 Volt beobachtet wurde. Ferner ist aus der Art und Weise, wie sich der Druck mit der Zeit ändert, der Schluss zu ziehen, dass der von mir gefundene Maximaldruck (2,53 mm) viel kleiner ist als derjenige Grenzwert, der sich nach der Helmholtz'schen Theorie bei 1 Volt im Apparate einstellen muss. Es hätten wohl aber Jahrzehnte vergehen müssen, bis dieser Grenzdruck erreicht wäre.

Dann muss noch im Auge behalten werden, dass in der Zelle gleichzeitig mit der Electrolyse auch der umgekehrte Process, die Wiedervereinigung der Gase zu Wasser, vor sich geht.

Infolge dessen wird die experimentelle Bestimmung der Grenze des Gasdruckes ausserordentlich erschwert und es ist nicht darauf zu rechnen, dass der Werth der Helmholtz'schen Constante  $Aa$  sich auf diesem Wege ermitteln lasse.

Durch vorliegende Untersuchung wird, meines Erachtens, eine neue Thatsache festgestellt, die bisher von den Physikern nicht beachtet worden ist, nämlich die ausserordentliche Verzögerung der Electrolyse des Wassers bei kleinen electromotorischen Kräften. Denn nur dadurch können wir uns den Umstand erklären, dass in unseren Versuchen, ungeachtet des geringen Volumens des Apparates und der grossen Oberfläche der Electroden, der Knallgasdruck nur äusserst langsam mit der Zeit wuchs und die Zelle nach Verlauf von vielen Monaten ebenso weit vom Gleichgewichtszustande entfernt zu sein scheint, wie im Anfange des Versuches. Trotzdem ist die Stromstärke äusserst schwach geworden und wird dabei nicht so viel durch die Electrolyse selbst, als durch Nebenvorgänge unterhalten. Die Erscheinungen gehen so vor sich, als ob an den Electrodenflächen besondere Kräfte existiren, durch welche die freie Diffusion der Gase in der Flüssigkeit verhindert werde.

Offenbar steht diese Erscheinung in nahem Zusammenhange mit derjenigen Verzögerung der sichtbaren Electrolyse, auf welche zuerst Lippmann<sup>1)</sup> aufmerksam machte, der sie in starkem Grade an seinem Capillarelektrometer beobachtete. Später hat sich auch Helmholtz<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Electrolyse mit derselben Erscheinung befasst, wobei er eine besonders starke Verzögerung der Wasserzersetzung in seinen barometrischen Zellen mit negativem Drucke beobachtete. Helmholtz war es auch, der zuerst den Grund dieser Erscheinung einsah, indem er die volle Analogie derselben mit den Siedeverzügen gasfreier Flüssigkeiten betonte. „Es stehen der Entwicklung aufgelösten Gases in Gasblasen dieselben

1) Lippmann, Ann. de Chim. Phys. (5) 5. p. 494. 1875.

2) Helmholtz, Wissensch. Abh. III, p. 269.

Hindernisse entgegen, welche sich der Bildung der ersten Dampfblasen bei Siedierzügen widersetzen.“<sup>1)</sup> Diese Hindernisse sind nach Helmholtz in den Cohäsionskräften der Flüssigkeit, hauptsächlich aber in den Adhäsionskräften derselben an das Metall der Electroden zu suchen. Es erscheinen dadurch die die Electroden umgebenden Flüssigkeitsschichten von den Gasen übersättigt und dementsprechend die electromotorische Kraft der Polarisation, der Grundformel (1) gemäss, gesteigert.

Helmholtz glaubt sogar auf dieselben Ursachen die Verschiedenheit der electromotorischen Kraft eines Zink-Platin-Paares in der Schwefelsäure von der eines Zink-Kupfer-Paares zurückführen zu können. Man braucht nur anzunehmen, dass sich Wasserstoffblasen leichter am Platin als am Kupfer ausscheiden; dann wird das Kupfer von einer viel stärker mit Wasserstoff überladenen Flüssigkeit umgeben sein, als das Platin und also die Gegenkraft der Polarisation im ersten Falle grösser ausfallen, als in dem letzten.

In dieser Erklärungsweise ist die Entwicklung des Gases in Gasblasen mit Hindernissen verbunden, während der Uebertritt der Gase von der Electrodenoberfläche in die Flüssigkeit als ungehindert betrachtet wird. Nun ist in unserem Falle von Gasblasen keine Rede und doch steht die Verzögerung der Electrolyse, wie wir sahen, ausser Zweifel. Wir sind also gezwungen anzunehmen, dass ausser der von Helmholtz hervorgehobenen noch andere Ursachen vorhanden sein müssen, welche in erster Linie die Wasserzersetzung durch kleine electromotorische Kräfte verhindern, oder wenigstens verlangsamen.

Als einzig möglich erscheint mir hier die Annahme der Adsorptionskräfte der Gase aus Platin, welche Kräfte hinreichend mächtig sein müssen, um die Diffusion der Gase von den Electroden ins Innere der Flüssigkeit mehr oder weniger zu verhindern. Unter der Wirkung dieser Kräfte wird daher die Flüssigkeit in der Nähe der Electroden nicht nur keine Gasübersättigung zeigen, sondern im Gegentheil muss hier der osmotische Druck der Gase noch kleiner sein, als er nach

1) *Wissensch. Abh.* III, p. 269.

dem Henry'schen Gesetze sein sollte. Da ferner die Adsorptionskräfte offenbar auch bei der Gasblasenbildung thätig sind, so liegt der Gedanke nahe, dass sowohl die sichtbare Electrolyse, als auch der Unterschied oben genannter Paare durch jene Kräfte auch beeinflusst werden müssen.

Aehnliche Gedanken sprach vor kurzem Luggin<sup>1)</sup> aus auf Grund seiner Untersuchungen über capillar-electrische Erscheinungen. Die ausserordentlich hohen Werthe der kathodischen Polarisation des Quecksilbers, die dem Maximum seiner Capillarconstante entsprechen, bringt Luggin in unmittelbaren Zusammenhang mit der Verzögerung der Electrolyse unter diesen Bedingungen. Doch hält er die Helmholtz'sche Erklärung dieser Erscheinung für nicht genügend und neigt sich auch der Ansicht zu, die capillarelectrischen Phänomene als Folge von Adsorptionsvorgängen aufzufassen. Adsorbirende Kräfte sollen nach ihm den Wasserstoff bez. den Sauerstoff auf der Oberfläche festhalten und ungefähr dasselbe leisten, wie eine impermeable Membran.

#### 4. Sichtbare Wasserzersetzung bei verschiedenem Drucke des Knallgases.

Nachdem ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass durch die vorangegangene Untersuchung sich die Constante  $Aa$  nicht feststellen liess, wandte ich mich zur Beobachtung von Gasblasen. Diese Methode hatte vor der anderen den Vorzug, dass hier nicht mit der Diffusion der Gase zu kämpfen war und der Versuch in verhältnissmässig kurzer Zeit ausgeführt werden konnte.

Die Ergebnisse der Helmholtz'schen Beobachtungen, die Arons'schen Versuche mit Platinspiegeln und zuletzt die oben berichtete Thatsache, dass ein Calomelement in der gasfreien Zelle die Entwicklung von Wasserstoffblasen eine Zeit lang unterhielt, alles dies erweckte die Hoffnung, dass die Methode der Blasenbildung sogar noch kleinere Werthe für  $Aa$ , als die der Druckmessung, zu liefern im Stande sei. Ich unternahm deshalb eine neue Untersuchung, wo die Entwicklung von Wasserstoffblasen an einer spitzenförmigen

1) Luggin, Zeitschr. Phys. Chem. 16. p. 702. 1895.



Kathode bei verschiedenem Drucke des über der Flüssigkeit stehenden Sauerstoffs beobachtet wurde.

Fig. 3 zeigt den von mir für diesen Zweck construirten Apparat. *V* ist eine Zersetzungszelle, in welche eine zur Anode dienende grosse Platinplatte von  $6 \times 4 \text{ cm}^2$  Oberfläche und ein feiner Platindraht, im Abstände von ca. 3 mm voneinander, eingeschmolzen waren. Der 0,2 mm dicke Draht ist der ganzen Länge nach, mit Ausnahme einer 2 mm langen vertical stehenden Spitze, mit Glas bedeckt; die Zelle war mit einer 25 proc. Lösung von Schwefelsäure gefüllt, deren Niveau etwa 13 mm über der Spitze stand. Mit Hülfe des Schiffs *S* ist die Zelle an eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe angesetzt; durch die Röhre *B* steht sie mit dem zur Ent-

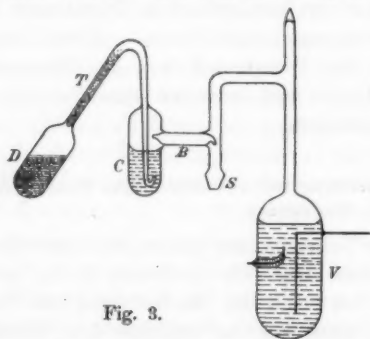


Fig. 3.

wicklung des Sauerstoffs dienenden Apparat in Verbindung. Der letztere besteht aus einem Reservoir *D*, welches mit einer Mischung gleicher Theile von  $\text{CuO}$  und  $\text{KClO}_3$  gefüllt war, und aus einem Waschgefäss *C* mit einer 25 proc.

Lösung Schwefelsäure; beide sind durch eine lange, mit Glaswatte gestopfte Röhre *T* verbunden, um das Fortführen der staubförmigen Mischung aus dem Reservoir *D* durch den Sauerstoffstrom zu verhindern. Die Gasabscheidung in *D* beginnt erst bei  $230^\circ$  und hört nach der Abkühlung vollständig auf. Spuren von Chlor im entwickelten Sauerstoff konnte ich nicht nachweisen. Ganz besondere Sorgfalt wurde darauf verwandt, die Platinplatte von occludirtem Wasserstoff zu befreien, zu welchem Zwecke die Zelle lange Zeit einer ähnlichen Behandlung, wie die der vorigen Untersuchung, unterworfen wurde. Nach wiederholtem Auspumpen und Füllen mit Sauerstoff wurde zuletzt im Apparate derjenige minimale Druck hergestellt, bei welchem man beobachten wollte. Um dabei sicher zu sein, dass das Gas ins Gleichgewicht gekommen war, wurde nach dem letzten



Auspumpen gewartet, bis keine weitere Druckänderung zu bemerken war. Erst dann wurde der erste Versuch angestellt und die kleinste electromotorische Kraft bestimmt, die die Wasserstoffentwicklung noch zu unterhalten im Stande war. Diesem Versuche folgte der zweite bei noch höherem Drucke, dann der dritte etc.

Zum Erzielen electromotorischer Kräfte unterhalb 1 Volt konnte ich mich nicht der Abzweigungsmethode bedienen, da durch Gebrauch grosser Widerstände der Strom abgeschwächt wurde, was die Genauigkeit der Beobachtung beeinträchtigte; bei kleineren Widerständen aber war die electromotorische Kraft des geschlossenen Elementes bedeutenden Veränderungen unterworfen. Ich habe daher eine andere Anordnung getroffen. Es wurden zwei Elemente hergestellt, das eine bestehend aus Zn und Pb in concentrirten Lösungen ihrer essigsauren Salze, mit der electromotorischen Kraft  $E = 0,640$  Volt, das andere aus Cd und Cu in den Lösungen ihrer schwefelsauren Salze mit  $EK = 0,745$  Volt; beide hatten unbedeutenden Widerstand und bei schwachen Strömen erlitten ihre electromotorischen Kräfte keine Veränderung.

Die stromerregende Kette setzte sich aus einem dieser Elemente zusammen und aus einem kleinen Bruchtheile von 1 Volt (weniger als 0,1), welcher durch Abzweigung von einem Daniell gebildet wurde; letzteres konnte dabei schon durch einen bedeutenden Widerstand geschlossen werden. Uebrigens wurde die electromotorische Kraft der Kette bei definitiven Messungen direct an dem Mascart'schen Electrometer durch Vergleich mit einem normalen Clark'schen Elemente gemessen.

Im Einklang mit den Helmholtz'schen Beobachtungen fand ich, dass das erste Erscheinen der Blasen bei bedeutend höherer electromotorischer Kraft, als der Minimalwerth derselben, vorkam. Sie steigen anfangs in reichlicher Menge auf, sind von sehr kleinen Dimensionen und nehmen an Zahl ab, an Grösse aber zu, sobald die Kraft sinkt; bald erscheinen sie nur noch vereinzelt, in bestimmten Zwischenräumen einander folgend, und diese Pausen verlängern sich bei weiterer Abnahme der electromotorischen Kraft bis auf 10, sogar 15 Minuten. In diesem letzten Stadium scheiden sich die

Blasen augenblicklich ab, und zwar an ein und demselben Punkte des Drahtes, auf der Grenzlinie desselben mit dem Glase.

Als Grenze der Wasserzersetzung wurde diejenige electromotorische Kraft angenommen, bei welcher die Blasen alle 15 Minuten einander folgten. Um sicher zu sein, dass die Abscheidung dabei noch wirklich unterhalten wird, wurden immer drei bis vier Blasen beobachtet. Jeden Versuch wiederholte ich am folgenden Tage und nahm das Mittel aus den Resultaten beider Beobachtungen.

Für kleinere Drucke liess sich der Grenzwert der Wasserzersetzung sehr genau bestimmen, sodass die einzelnen Beobachtungen kaum um einige Tausendstel Volt voneinander abwichen. Dagegen war bei grösseren Drucken das Feststellen viel schwieriger; hier mag der Unterschied einzelner Bestimmungen 0,01 Volt betragen.

Bei Berechnung der Versuche nach der Helmholtz'schen Formel (1) ist zu beobachten, dass der Druck  $p_h$ , unter welchem der Wasserstoff in Blasen an der Kathode aufsteigt, sich offenbar aus drei Theilen zusammensetzt: aus dem Drucke des über der Flüssigkeit stehenden Sauerstoffs, dem hydrostatischen Drucke der Flüssigkeit ( $= 13 \text{ mm Wasser}$ ) und dem Capillardrucke der kugeligen Blasenhülle, welcher  $= 2T/r$  ist, wenn  $T$  die Capillarconstante der Flüssigkeit und  $r$  den Halbmesser der Blase bedeutet.

Was den Sauerstoff anbetrifft, so fand bei diesen Versuchen kein Entweichen desselben in Blasen auf der Platte statt; wegen der grossen Dimension der letzteren konnte dabei sein Druck keinen bedeutenden Zuwachs im Laufe des Versuches erfahren und so wurde für  $p_o$  der Formel (1) der über der Flüssigkeit herrschende Druck des Sauerstoffs angenommen.

Da bei kleinen Drucken des letzteren der Wasserstoffdruck hauptsächlich durch die capillare Spannung der Blase bedingt wird, war es zur genaueren Ermittlung desselben nothwendig, den Werth von  $r$  genau zu messen. Leider erwies sich diese Aufgabe als sehr schwierig, da die Blasen verschiedene Dimensionen hatten und so schnell aufstiegen, dass es unmöglich war, mittels eines Ocularmikroskops ihren

Durchmesser festzustellen. Demnach beschränkte ich mich auf eine Schätzung von  $r$  durch Vergleich mit der Dicke des Platindrahtes, auf welchem die Blasen entstanden. Für kleine Drucke betrug der Durchmesser  $2r$  gewöhnlich die Hälfte der Drahtdicke, war also ca. 0,1 mm, für grössere aber erreichte er 0,5 mm; übrigens war in letzterem Falle sein Einfluss auf den Druck von Wasserstoff schon sehr gering.

In der unten stehenden Tabelle findet man die Resultate aller Versuche zusammengestellt, und zwar unter  $p_o$  den Druck des Sauerstoffs, unter  $p_h$  den des Wasserstoffs, unter  $A_m$  die minimale electromotorische Kraft der Wasserzersetzung und zuletzt unter  $A_a$  den aus der Helmholtz'schen Formel (1) berechneten Werth der Constante  $A_a$ , welche dem Drucke von  $p_o = p_h = 76$  cm Quecksilber entspricht.

$p_o$	$p_h$	$A_m$	$A_a$
143,5 mm	25,0 mm	0,640 V.	0,748 V.
26/43,5	25,0	0,653	0,741
13,5	26,0	0,690	0,758
133,0	138,0	0,779	0,811
696,0	701,5	0,830	0,832

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die geringste electromotorische Kraft, bei der noch die Entwicklung von Gasblasen beobachtet wurde, kaum 0,640 Volt erreichte, was unter den niedrigsten Drucken beider Gase stattfindet. Leider konnte der Druck von H nicht unter 25 mm herabgesetzt werden, da er hier, wie gesagt, fast ausschliesslich durch den Capillardruck bedingt war; mit Druckzunahme beider Gase wächst auch die entsprechende electromotorische Kraft und bei  $p=700$  erreicht sie schon 0,830 Volt.

Ferner ergibt sich, dass die aus Versuchen bei verschiedenen Drucken berechneten Werthe von  $A_a$ , welche der Theorie gemäss einander gleich sein müssen, diese Bedingung bei weitem nicht erfüllen, sondern mit wachsendem Druck auch bedeutend zunehmen. Obgleich das Feststellen der minimalen Kraft aus Versuchen mit grossen Drucken sehr schwierig und unsicher war, beträgt doch der Unterschied extremer Werthe von  $A_a$  eine solche Grösse (0,091 Volt), welche die Grenze der möglichen Fehler beträchtlich überschreitet.

Wir müssen also den Schluss ziehen, dass die gewonnenen Resultate mit der Theorie nicht im Einklange sind. Der Grund dafür ist, meines Erachtens, in den Adsorptionserscheinungen des Wasserstoffs an das Platin zu suchen. Nehmen wir an, dass die adsorbirende Kraft mit der Gasdichtigkeit zunimmt, so wird ihr hemmender Einfluss auf die Wasserversetzung mit dem Drucke wachsen müssen, wie es bei meinen Beobachtungen auch wirklich der Fall war.

Im Zusammenhange damit steht wahrscheinlich noch eine andere Erscheinung, die ich dabei stets beobachtete. Es dauert nämlich die Bildung der Blasen bei kleinen Drucken ungehindert fort, sobald nur die im Kreise thätige electromotorische Kraft den Grenzwert der Blasenbildung ein wenig übertrifft. Sogar 20 Stunden nach dem Stromschlusse wurde eine solche Blasenbildung, wenn auch schon bedeutend abgeschwächt, wahrgenommen. Bei grossen Drucken dagegen lässt die anfangs reichliche Gasabscheidung allmählich nach und hört bald vollständig auf. Man braucht aber nur den Strom auf 20—30 Min. zu unterbrechen, um bei dem neuen Schlusse die Blasenbildung, wenn auch nur auf kurze Zeit, wieder hervorzurufen; dieses Spiel kann beliebig oft und immer mit demselben Erfolge wiederholt werden.

Das Vorstehende lässt erkennen, dass wir zur Berechnung des wahrscheinlichen Werthes der Helmholtz'schen Constante  $Aa$  nur die Versuche mit kleinen Drucken benutzen müssen. Nimmt man demnach das Mittel aus den zwei ersten Beobachtungen, so erhält man

$$Aa = 0,745 \text{ Volt.}$$

Daraus lässt sich ferner der osmotische Druck des dissociirten Knallgases  $p$  und seine Menge  $q$  in 1 ccm berechnen. Man findet:

$p = 0,32 \cdot 10^{-14} \text{ mm} = pa \cdot 4,2 \cdot 10^{-18}$ ,  $q = 2,27 \cdot 10^{-20} \text{ g/cm}^3$   
statt der von Helmholtz gefundenen Werthe:

$$p = pa \cdot 10^{-42}, \quad q = 5,4 \cdot 10^{-16} \text{ g/cm}^3.$$

Endlich kann man aus diesen Daten, nach dem Vorgange von Guillaume, oder noch einfacher mit Hilfe der bekannten Anzahl Gasmoleküle in 1 ccm unter normalen Bedingungen, die Anzahl der dissociirten Moleküle des Wassers in 1 ccm

finden. Sie berechnet sich zu 30 Moleculen, welche Zahl offenbar noch immer zu gering ist, um irgend welchen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht des Systems auszuüben. Der von uns gefundene Werth für  $\Delta a$  ist also immer noch zu gross.

Zu den beschriebenen Versuchen habe ich noch Folgendes zu bemerken. Im Anfange derselben war die als Kathode gebrauchte Platinspitze ganz blank, im Fortgange der Versuche aber verlor sie ihren Glanz, wurde braun und zuletzt schwarz: sie hatte sich offenbar mit Platinmoor bedeckt, was durch die spätere Untersuchung auch bestätigt wurde.

Wie könnte aber das Platin in die Lösung kommen? Es war am einfachsten vorauszusetzen, dass der Sauerstoff, welcher aus dem Gemisch von  $\text{CuO}$  und  $\text{KClO}_3$  entwickelt wurde, in sehr geringer Menge Chlor enthielt, durch welches das Platin angegriffen wurde<sup>1)</sup>.

Wenn aber wirklich bei diesen Versuchen die Spitze sich mit Platinschwarz allmählich bedeckte, so waren dieselben nicht unter gleichen Bedingungen angestellt, und es lag die Vermuthung nahe, dass die mangelhafte Uebereinstimmung mit der Theorie eben in diesem Umstande zu suchen sei. Um diese Frage zu entscheiden, unternahm ich nun eine neue Untersuchung, wo die Möglichkeit der Chlorentwicklung dadurch ausgeschlossen war, dass in der Waschflasche *C* des Apparates jetzt eine starke Lösung von  $\text{KHO}$  statt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich befand; dem entsprechend blieb die Kathodenspitze nach Beendigung der Versuche ebenso blank, wie zuvor. Diese Versuche wurden mit besonderer Sorgfalt durchgeführt: für die Grenze der Wasserzersetzung wurde 20—25 Min. auf Blasen gewartet, und wenigstens 3 Blasen beobachtet.

Die Feststellung dieser Grenze für kleine Drucke geschah mit derselben Genauigkeit, wie in der ersten Versuchsreihe; für grössere Drucke aber war sie dadurch sehr erschwert, dass die Blasen an dem Drahte festhielten und auch durch Erschütterung davon sich nicht lostrennen liessen. Andererseits

1) Eine wie winzige Menge von Platinchlorid nöthig war, um die Schwärzung der Spitze herbeizuführen, kann man daraus ersehen, dass dieselbe in einer Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche auf 180 cem einen Tropfen 1 proc. Lösung Platinchlorid enthielt, schon in wenigen Minuten ganz geschwärzt erschien.

traten hier die Verzögerungsphänomene sehr stark hervor: nach wenigen Blasen hörte die Electrolyse bald vollständig auf; es war daher unmöglich, ein nennenswerthes Herabsetzen des Grenzwertes  $\Delta m$  zu erreichen.

Die gewonnenen Resultate findet man in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$p_0$	$p_h$	$\Delta m$	$\Delta a$
3/43,5 mm	25 mm	0,664 V.	0,765 V.
5,0	23	0,688	0,764
93,0	111	0,770	0,807
0,2 <sup>1)</sup>	731	0,880	0,932
725,0	731	0,995	0,996

Der Vergleich dieser Tabelle mit der vorangehenden lehrt uns, dass die Werthe von  $\Delta m$ , und also auch die von  $\Delta a$ , für das blanke Platin grösser sind als für das platinirte; der Unterschied ist übrigens unbedeutend bei kleinem Drucke, nimmt aber mit dem Drucke zu und erreicht schon bei 700 mm den Werth von 0,164 Volt. Daraus ist zu schliessen, dass dieselben Ursachen, welche die Abscheidung von Gasblasen auf dem Platinschwarz verzögern, ihren Einfluss in noch höherem Grade auf Electroden aus blankem Platin ausüben. Es eignen sich daher die mit dem letzteren gewonnenen Resultate zur Berechnung der Constante  $\Delta a$  noch weniger als diejenigen mit dem platinirten Platin.

Zum Schluss sollen hier noch einige Versuche Erwähnung finden, die ich angestellt habe, um die Möglichkeit der sichtbaren Wasserzersetzung durch ein Daniell unter gewöhnlichen Bedingungen ausser Zweifel zu setzen.

Es wurden als Anode Platinplatten von  $3 \times 6$  bez.  $4 \times 6$  cm<sup>2</sup> Oberfläche verwandt, als Kathode aber eine der drei folgenden Spitzen:

1) Dieser Versuch wurde so ausgeführt, dass der in der Zelle vorhandenen gewesene Sauerstoff ausgepumpt wurde, und dann so lange abgewartet, bis sich im Apparate ein constanter Druck eingestellt hatte. Dieser war  $p_0 = 0,2$  mm. Sodann wurde Sauerstoff bis 725 mm Druck entwickelt und sofort die zur Zersetzung nöthige electromotorische Kraft bestimmt. Da während dieser Zeit der Sauerstoff sicherlich noch nicht zur Anodenplatte gelangen konnte (durch eine Flüssigkeitsschicht von 20 mm), so nahm ich bei Berechnung von  $\Delta a$  für  $p_0$  den Werth 0,2 mm.

Nr. 1 ein Draht von 3 mm Länge und 0,03 mm Dicke,

Nr. 2 „ „ „ 5 „ „ „ 0,1 „ „

Nr. 3 „ „ „ 10 „ „ „ 0,3 „ „

Beide Electroden befanden sich in einem Glasbecher mit 20 proc. Schwefelsäurelösung im Abstände einiger Millimeter voneinander. Als Stromquelle diente immer ein Daniell'sches Element mit E. K. = 1,09 Volt.

Kein äusserer Widerstand wurde in den Stromkreis eingeschaltet. Es wurden folgende Resultate gewonnen:

1. Bei Anwendung einer noch nicht im Gebrauche gewesen Plate machte sich an allen drei Spitzen eine reichliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar, welche aber mit der Zeit schwächer ward und bald vollständig aufhörte, aber wieder zum Vorschein kam, sobald der Strom nach Unterbrechung von 20—30 Min. wieder geschlossen wurde; doch war die Blasenbildung auch jetzt nur von kurzer Dauer. Dieser Versuch lässt sich jedoch mit gleichem Erfolge beliebig oft wiederholen.

2. Eine Steigerung der Temperatur verstärkt die Blasenbildung, und bei Temperaturen über 60° scheint dieselbe ungehindert vor sich zu gehen, ohne eine merkliche Abschwächung mit der Zeit zu erfahren.

3. Wird der Strom, nach dem vollständigen Aufhören der Gasabscheidung, umgekehrt, so beobachtet man auf der kleinsten Spitze *N 1* eine reichliche Bildung sehr kleiner Sauerstoffbläschen, die aber nur einige Minuten dauert. Kehrt man jetzt den Strom wieder um, so erscheinen auf der Spitze die Wasserstoffbläschen aufs Neue, welche bei erneuter Umkehrung durch die des Sauerstoffs ersetzt werden etc. Diese Aufeinanderfolge der Blasen *O* und *H* kann man beliebig lange beobachten, indem man den Strom im Kreise von Zeit zu Zeit umkehrt.

Hier wird also die zuerst von Arons beobachtete Erscheinung bestätigt, durch welche, meines Erachtens, ein unanfechtbarer Beweis für die sichtbare Electrolyse des Wassers bei 1 Daniell erbracht wird. Doch lässt sich, wie wir jetzt sehen, die Erscheinung schon unter gewöhnlichen Bedingungen beobachten, ohne besonderer Versuchsanordnungen, wie bei Arons, zu bedürfen.



4. Ein  $\frac{1}{2}$  mm dicker und 80 cm langer Platindraht wurde durch einen starken electrischen Strom im Laufe von zwei Stunden bis zur hellen Rothgluth erhitzt, nach Abkühlung zu einer Spirale gewunden und sofort im Voltameter als Anode gebraucht. Unmittelbar nach Stromschluss erschienen auf der Spitze *N1* kleine Bläschen von Wasserstoff, während an den beiden anderen Spitzen solche ausblieben; hier erschienen sie jedoch ebenfalls, sobald der Strom einige Minuten lang in entgegengesetzter Richtung geleitet wurde. Da der Draht nach der mit ihm vorgenommenen Behandlung sicherlich keinen Wasserstoff enthalten konnte, muss dieser Versuch auch als ein Beweis für die sichtbare Wasserzersetzung gelten.

5. Endlich untersuchte ich noch zwei Platinplatten, eine blanke und eine platinirte, an denen zuvor eine reichliche Sauerstoffentwicklung binnen 10 Tagen unterhalten worden war. Unmittelbar nachher als Anoden gebraucht, ergaben beide Platten an keiner der drei Spitzen eine sichtbare Bildung von Wasserstoffblasen, während bei umgekehrter Stromrichtung eine sehr reichliche Entwicklung von Sauerstoffblasen beobachtet wurde, welche stundenlang ohne merkliche Abschwächung fort dauerte. Nach zwei Tagen jedoch konnte man an der Spitze *N1* eine schwache und kurzdauernde Wasserstoffentwicklung constatiren, noch später beobachtete man dieselbe auch auf den beiden anderen Spitzen. Diese mit Sauerstoff polarisirte Platte unterschied sich also im Verlaufe der Zeit von einer gewöhnlichen nur dadurch, dass an ihr die Blasenbildung von Sauerstoff reichlicher und andauernder war, als die des Wasserstoffs; nach einigen Wochen verlor sie jedoch auch diese Eigenschaft. Was die platinirte Platte anbetrifft, so hat sie sich noch viel stärker mit Sauerstoff gesättigt, infolge dessen die ersten Spuren der Wasserstoffentwicklung an der Spitze *N1* erst am sechsten Tage nach der Sättigung beobachtet wurden. Mit der Zeit nahm ihre Fähigkeit, die Wasserstoffentwicklung abzuschwächen, nur wenig ab, und sogar nach vielen Monaten liess sich ein Unterschied zu Gunsten des Sauerstoffs noch immer deutlich erkennen. Dies steht offenbar im Zusammenhang mit der Fähigkeit des Platinmoors, den Sauerstoff in beträchtlicher Menge zu occludiren und unbegrenzte Zeit nachher zu behalten.



Ganz ähnliches Verhalten wie diese platinirte Platte zeigte die von Arons; es findet also jetzt unsere oben gegebene Erklärung seiner Versuche vollkommene Bestätigung.

Ich glaube, dass die vorliegenden Versuche keinen Zweifel mehr daran lassen, dass die sichtbare Wasserzersetzung unter gewöhnlichen Bedingungen schon durch 1 Volt hervorgerufen werden kann. Das baldige Aufhören der Gasbildung hat seinen Grund nicht in der Erschöpfung der Vorräthe an occludirtem Wasserstoff, sondern vielmehr in den Adsorptionsphänomenen der Gase an das Platin, welche leider bis jetzt noch wenig studirt sind.

#### Zusammenstellung der Resultate.

1. Es ist durch Versuche mit dem ringförmigen Apparat O der directe Beweis erbracht, dass die Electrolyse des Wassers bei beliebig kleinen electromotorischen Kräften stattfindet.

2. Im Gegensatze zu den Helmholtz'schen Versuchen finde ich, dass schon ein Volt durch Electrolyse des Wassers Knallgas von leicht messbarem Drucke entwickelt.

So wurde in einem Versuche, welcher 16 Monate lang dauerte, Knallgas bis zum Drucke von 2,53 mm durch ein Calomelelement (1,072 V.) entwickelt, und es liess sich aus der Druckzunahme schliessen, dass dieser noch lange nicht der Grenzdruck war.

3. Aus diesem Ergebnisse wird gefolgert, dass der unsichtbaren Electrolyse bei kleinen electromotorischen Kräften Hindernisse entgegenstehen müssen, ähnlich denen, die auch die Verzögerung der sichtbaren Electrolyse zur Folge haben. Es müssen von der Oberfläche der Electroden Kräfte ausgehen, welche die ausgeschiedenen Gase festhalten und so ihre Diffusion ins Innere der Flüssigkeit verhindern, das sind Adsorptionskräfte der Gase an das Platin und andere Metalle.

4. Die bei verschiedenem Drucke des Sauerstoffs beobachtete sichtbare Electrolyse (Aufsteigen von Wasserstoffblasen) führt zu den Resultaten, die mit der Helmholtz'schen Theorie quantitativ nicht übereinstimmen; der Grund dafür ist wieder in den Hindernissen zu suchen, welche der Electrolyse entgegenwirken und mit wachsendem Drucke viel schneller wachsen als dieser Druck selbst.

5. Diese Versuche lassen jedoch, bei geringen Drucken angestellt, für die Constante  $Aa$  der Helmholtz'schen Grundformel (1) einen viel kleineren Werth finden, als alle anderen Beobachtungsmethoden, nämlich den Werth

$$Aa = 0,745 \text{ Volt.}$$

6. Aus diesem Werthe ergeben sich die Dissociationsconstante  $q$  des Wassers und der osmotische Druck  $p$  des dissociirten Knallgases zu

$$q = 2,27 \cdot 10^{-20} \text{ g/cm}^3, \quad p = p a \cdot 4,2 \cdot 10^{-18}.$$

Doch sind diese Grössen noch immer zu klein, sodass der gefundene Werth von  $Aa$  noch immer zu gross sein dürfte.

7. Die bei gewöhnlichen Versuchsbedingungen leicht beobachtete Wasserstoffentwicklung durch 1 Daniell wird, wenigstens theilweise, durch wirkliche Electrolyse des Wassers bewirkt. Das bald auftretende Aufhören derselben hat seinen Grund nicht darin, dass die Vorräthe an occludirtem Wasserstoff erschöpft sind, sondern vielmehr in der Verzögerung der Electrolyse durch Adsorptionskräfte der Gase an das Platin.

Moskau, 16. April 1896.

## 2. Ueber den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensator-entladungen; von Ignatz Klemenčič.

(Aus den Sitzungsber. der k. Akad. der Wissenschaften in Wien.  
Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CIV. Abth. II. am 4. Juli 1896.)

Die ersten Messungen des Energieverbrauches bei der Magnetisirung hat bekanntlich Warburg im Vereine mit König<sup>1)</sup> angestellt. Warburg zeigte zugleich, wie durch die Erscheinung der Hysteresis Energieverluste bedingt sind und lehrte auch, wie sich aus den bei langsamer cyklischer Magnetisirung aufgenommenen Curven, den sogenannten Hysteresisschleifen, diese Verluste berechnen lassen. Nach ihm beschäftigte sich Tanakadatè<sup>2)</sup> mit dieser Frage und in neuerer Zeit ist sie hauptsächlich von Electrotechnikern, wie J. und B. Hopkinson, Evershed und Vignoles, Ayrton und Sumpner<sup>3)</sup> untersucht worden.

Der Energieverbrauch bei der Magnetisirung in einem Wechselfelde ist zum Theile eine Folge der Hysteresis, zum Theile eine Wirkung der Foucault'schen Ströme. Durch eine entsprechende Verkleinerung gewisser Dimensionen des Versuchsobjectes kann man den zweiten Theil beinahe ganz unterdrücken. Die Messungen der oben angeführten Beobachter hatten auch vornehmlich den Zweck, zu constatiren, ob die bei schnellen Feldwechseln gefundenen Hysteresisverluste mit den aus den Hysteresisschleifen berechneten übereinstimmen. Es wurde so ziemlich allgemein beobachtet, dass dies bis auf einige Procente zutrifft.

Die Zahl der Feldwechsel betrug in den untersuchten Fällen circa hundert. Weiter ist man bisher noch nicht gegangen. Beim gegenwärtigen Stande der Wechselstromtechnik haben auch Messungen bei höherer Wechselzahl keine rechte praktische Bedeutung. Mit Rücksicht auf gewisse theoretische

1) Warburg u. König, Wied. Ann. **20**. p. 814. 1883.

2) Tanakadatè, Phil. Mag. **28**. p. 207. 1889.

3) Vgl. H. du Bois, Magnetische Kreise, deren Theorie und Anwendung p. 240.

Fragen ist es jedoch sicher wünschenswerth, den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch noch raschere Schwingungen zu studiren, als es jene sind, die uns die gewöhnlichen Wechselstrommaschinen liefern; und zwar wird es sich empfehlen, in diesem Falle das Augenmerk nicht nur auf die Hysteresisverluste, sondern auch auf den Energieverbrauch infolge der Foucault'schen Ströme zu richten.

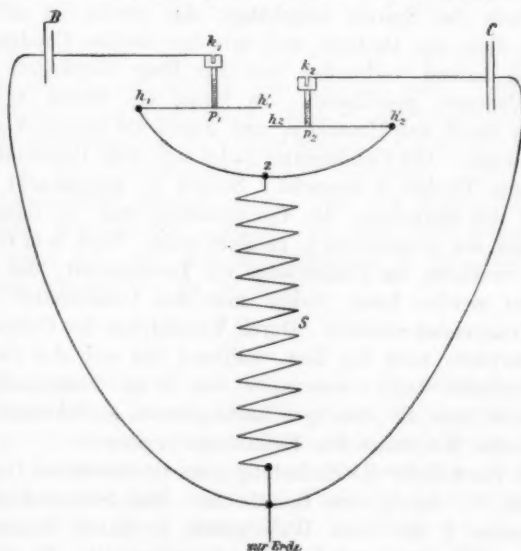
Wenn man nun solche Untersuchungen bei Feldwechseln, welche nach einigen Tausend pro Secunde zählen, anstellen will, dann muss man auf die Anwendung einer gewöhnlichen Wechselstrommaschine verzichten und es empfiehlt sich, in diesem Falle zu oscillatorischen Condensatorentladungen zu greifen, welche ja auch rasch wechselnde Magnetfelder, allerdings von abnehmender Intensität liefern.

Nachfolgend wird ein Verfahren beschrieben, welches den Zweck hat, den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen zu messen. Die angeführten Beobachtungsergebnisse können nur als vorläufige betrachtet werden, da mit den hier benutzten Apparaten eine sehr exacte Bestimmung dieses Verbrauches noch nicht gut möglich ist. Immerhin aber soll durch die mitgetheilten Zahlen die Brauchbarkeit des Verfahrens dargethan werden.

Das Wesen der Methode besteht in Folgendem. Entladet man einen Condensator durch eine Spirale von grossem Selbstinductionscoefficienten und kleinem Widerstande, so geht die Entladung oscillatorisch vor sich; die Dauer der Oscillation ist bekanntlich bestimmt durch die Capacität des Condensators und durch den Selbstinductionscoefficienten der Spirale. Die Schwingungen sind gedämpft, hauptsächlich infolge der Energieabsorption durch den Widerstand der Spirale. Legt man jedoch in das Innere der Spirale einen Eisendraht, so wird die Dämpfung durch den Energieverbrauch bei der Magnetisirung vergrössert. Aus den in beiden Fällen beobachteten Dämpfungsverhältnissen lässt sich der durch die Magnetisirung bedingte Energieaufwand angenähert berechnen, wenn man die Capacität des Condensators und das bei einer Maximalladung vorhandene Potential kennt.

Zur Aufnahme und Untersuchung der Schwingungscurven, bez. der Ladungsmaxima eines Condensators diente eine Vor-

richtung, welche von Hiecke<sup>1)</sup> ersonnen und beschrieben wurde. Es ist dies ein Apparat, bei dem ein fallendes Gewicht zwei Contacte rasch, doch mit genau messbarer Zwischenzeit öffnet; ähnlich wie dies auch beim Pendelmyographium von v. Helmholtz geschieht. Dieser Apparat, den ich fortan mit dem Namen „Fallapparat“ bezeichnen will, eignet sich vortreflich zur Untersuchung von oscillatorischen Condensator-entladungen, wovon die interessanten Beobachtungen Hiecke's (l. c.) einen deutlichen Beweis liefern. Dasselbst ist auch eine ausführliche Beschreibung des Apparates gegeben.<sup>2)</sup>



#### Zur Theorie der Versuche.

Zunächst soll eine kurze Erläuterung über die Schaltungs- und Beobachtungsweise mit dem Fallapparat gegeben werden. Die beiden Hebel  $h_1 h_1'$  und  $h_2 h_2'$  (Figur), welche gegen die Stifte  $k_1$  und  $k_2$  drücken, bilden bei  $p_1$  und  $p_2$  die Contacte

1) Diese Sitzungsber. 96. p. 134. 1887.

2) Der hier benutzte Apparat wurde mit einigen Abänderungen im k. k. technologischen Gewerbemuseum neu angefertigt.

welche durch ein fallendes Gewicht, das an die Enden  $h_1'$  und  $h_2$  der beiden Hebel aufschlägt, geöffnet werden. Contact  $p_2$  ist fest,  $p_1$  mittels einer Mikrometerschraube in verticaler Richtung verschiebbar.  $B$  ist eine galvanische Batterie,  $C$  ein Condensator und  $S$  eine lange Drahtspirale. Von dem einen Pol der Batterie geht eine Leitung zum Stift  $h_1$ , von da durch den Contact und Hebel zu  $h_1$ , von da zu  $h_2'$ , welcher Punkt wieder über  $p_2$  und  $h_3$  mit der einen Belegung des Condensators in Verbindung steht. An einer Stelle der Verbindung zwischen den beiden Contacthebeln, und zwar bei  $z$ , ist das eine Ende der Spirale angehängt; das zweite ist mit dem zweiten Pole der Batterie und mit der zweiten Condensatorbelegung leitend verbunden und zur Erde abgeleitet. Sind beide Contacte geschlossen, so fließt ein Strom von der Batterie durch den Contact  $p_1$  und durch die Spirale  $S$  zurück zur Batterie. Der Condensator ladet sich zum Potential, welches beim Punkte  $z$  herrscht. Sobald  $p_1$  aufgemacht wird, beginnt die Entladung des Condensators und sie dauert so lange, bis der Contact bei  $p_2$  geöffnet wird. Nach dem Öffnen von  $p_2$  verbleibt im Condensator ein Ladungsrest, der leicht bestimmt werden kann, indem man den Condensator durch ein Galvanometer entladet. Durch Verschieben des Contacts  $p_1$  nach aufwärts wird die Zeit, während der sich der Condensator entladen kann, successive von 0 an vergrößert. — Untersucht man die jeweiligen Ladungsreste, so bekommt man eine genaue Kenntniss des Entladungsvorganges.

Die Formel für die Entladung eines Condensators (von der Capacität  $C$ , durch eine Spirale mit dem Selbstinductionscoefficienten  $S$  und dem Widerstande  $R$ ) haben bekanntlich schon Lord Kelvin und Kirchhoff aufgestellt. Es gilt für den Verlauf der Entladung die Differentialgleichung

$$(1) \quad \frac{d^2 Q}{dt^2} + \frac{R}{S} \frac{dQ}{dt} + \frac{1}{CS} Q = 0,$$

wo  $Q$  die zur Zeit  $t$  im Condensator enthaltene Electricitätsmenge bedeutet. Zur Zeit  $t = 0$  wird die Spirale von einem Strom durchflossen; es sind daher die Anfangsbedingungen<sup>1)</sup>

1) Vgl. Hiecke, l. c.

$$(2) \quad t = 0; \quad Q = Q_0; \quad \frac{dQ}{dt} = -\frac{Q_0}{CR},$$

woraus sich die Lösung

$$(3) \quad Q = Q_0 e^{-\frac{\lambda t}{T}} \left[ \cos \frac{\pi t}{T} + \frac{1}{\pi} \left( \lambda - \frac{T}{CR} \right) \sin \frac{\pi t}{T} \right]$$

für die oscillatorische Entladung ergibt.

Dabei ist bekanntlich

$$(4) \quad T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{CS} - \frac{R^2}{4S^2}}} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{R}{2S} T.$$

Schon Hiecke hat auf den Vortheil der hier geübten Schaltungsweise aufmerksam gemacht, der darin liegt, dass beim Oeffnen des Contacts  $p_1$  kein Funke auftreten kann, weil der Batteriestrom im ersten Moment mit unverminderter Stärke in die Condensatorentladung übergeht. Eine zweite Eigenthümlichkeit besteht darin, dass die Entladungscurve mit ihrem Wendepunkt einsetzt, wie man sich leicht überzeugt, wenn man die Anfangsbedingungen in die Differentialgleichung einsetzt. — Es ist dann

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} = 0.$$

Die erste Maximalladung wird daher bei schwacher Dämpfung bedeutend grösser ausfallen, als die Anfangsladung. Dass es so sein muss, folgt übrigens auch aus folgender Ueberlegung. Im Momente des Oeffnens des Contactes  $p_1$ , also zu Beginn der Entladung, sitzt ein Theil der Energie im Condensator als Ladung; dieser Theil ist gleich  $\frac{1}{2} V_0 Q_0$ , wenn wir mit  $V_0$  das Anfangspotential bezeichnen. Ein zweiter Theil der Energie ist in der Spirale als Strom vorhanden, dieser ist gleich  $\frac{1}{2} S J_0^2$ , wo  $J_0$  die Anfangsstromstärke bedeutet. Im Verlaufe einer gewissen Zeit nach Beginn der Entladung ist die Spirale stromlos; da nur bei geringer Dämpfung, wie sie hier vorausgesetzt wird, nicht die ganze Energie durch die Widerstände oder andere Factoren absorbiert worden sein kann, so muss sie sich jetzt als Ladung des Condensators zeigen. Weil aber gewöhnlich der zweite Theil den ersten bedeutend überragt, so wird beim ersten Maximum

das Ladungspotential bedeutend grösser sein, als zu Beginn der Entladung.<sup>1)</sup>

Zur Zeit der Ladungsmaxima sitzt also die ganze Energie im Condensator, da die Leitung stromlos ist. Bezeichnen wir die den Maximis entsprechenden Potentiale mit  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  etc., so sind die entsprechenden Energiequanta bez.

$$\frac{1}{2} V_1^2 C; \quad \frac{1}{2} V_2^2 C; \quad \frac{1}{2} V_3^2 C \text{ etc.}$$

1) Das erste Maximum tritt ein zur Zeit

$$(5) \quad \vartheta = \frac{T}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi T}{\lambda T - (\pi^2 + \lambda^2) C R}.$$

Setzen wir

$$\sigma = \frac{\pi T}{\lambda T - (\pi^2 + \lambda^2) C R}$$

und bezeichnen die erste Maximalladung mit  $Q_\mu$ , so ist

$$(6) \quad Q_\mu = -Q_0 e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \sigma} \left[ \frac{\pi + \left( \lambda - \frac{T}{C R} \right) \sigma}{\pi \sqrt{1 + \sigma^2}} \right].$$

Bei geringerer Dämpfung kann man übrigens auch mit genügender Genauigkeit

$$Q_\mu = -Q_0 e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \sigma} \cdot \frac{T}{\pi C R}$$

schreiben.

Das erste Maximum ist also entgegengesetzt der Anfangsladung und umso grösser, je grösser die Schwingungsdauer und je kleiner die Capacität und der Widerstand.

In einem concreten Beispiel war

$$C = 2 \text{ Mf.}; \quad R = 3,1 \, \Omega; \quad \lambda = 0,1035; \quad T = 0,000492 \text{ Sec.}$$

Daraus berechnet sich

$$Q_\mu = -23,95 Q_0.$$

Die Beobachtung ergab

$$Q_\mu = -23,7 Q_0.$$

Bezeichnen wir das Ladungspotential des ersten Maximums mit  $V_1$ , so muss für diesen Moment, wo die Spirale stromlos ist, folgende Relation gelten

$$\frac{1}{2} V_1^2 C + \frac{1}{2} S J_0^2 = \frac{1}{2} V_1^2 C + A,$$

wo  $A$  die in der Zeit vom Beginn der Entladung bis zum ersten Maximum absorbirte Energie darstellt.

In einem speciellen Falle war  $C = 2 \text{ Mf.}$ ,  $V_0 = 8,3 \text{ Volt}$ ,  $J_0 = 2,7 \text{ Amp.}$  — Die Beobachtung ergab  $V_1 = 198 \text{ Volt}$ . Für  $A = 0$  hätte man  $V_1 = 214 \text{ Volt}$  beobachten müssen.



Der Verbrauch an Energie  $W$  vom ersten Maximum bis zum dritten ist also

$$W = \frac{1}{2} C (V_1^2 - V_3^2),$$

und zwar direct in Erg. ausgedrückt, wenn man das Potential und die Capacität in absoluten Einheiten misst. Bezeichnen wir mit  $k$  das Dämpfungsverhältniss, also

$$(7) \quad k = \frac{V_1}{V_3},$$

so ist auch

$$(8) \quad W = \frac{1}{2} C V_1^2 \left( \frac{k^2 - 1}{k} \right).$$

Befindet sich in der Spirale kein Eisendraht oder irgend ein anderer Leiter, so wird diese Energie lediglich durch die Widerstände der Leitung absorbiert, wenn wir von der sehr kleinen electromagnetischen Ausstrahlung absehen.

Legen wir nun in die Spirale einen Eisendraht, so wird ein Theil der electricischen Energie bei der Magnetisirung verbraucht. Diesen Antheil wollen wir mit  $W_m$  bezeichnen, während der durch die Widerstände bedingte Verlust  $W_w$  heissen soll. Es ist also

$$W = W_w + W_m.$$

Sind die entsprechenden Potentiale im Falle des eingelegten Eisendrahtes  $V'_1$ , bez.  $V'_3$ , so ist

$$W_w + W_m = \frac{1}{2} C (V'^2_1 - V'^2_3).$$

Aus dieser Summe lässt sich  $W_m$  nur angenähert berechnen. Es sei  $W_m$  klein gegen  $W_w$ , dann wollen wir annehmen, der Energieverbrauch gehe so vor sich, dass zuerst  $W_w$  und dann erst  $W_m$  consumirt wird. Unter diesen Umständen bekommen wir für  $W_m$  einen Werth, der sicher etwas zu klein ist. Wir erhalten<sup>1)</sup> so

$$(9) \quad W_m = \frac{1}{2} C \left( \frac{V'^2_1}{k^2} - V'^2_3 \right).$$

1) Die Schwingungen des Condensators sind gedämpfte Pendelschwingungen, so lange der Selbstinductionscoefficient eine constante Grösse ist. Sobald jedoch in die Spirale ein magnetisirbarer Draht gelegt wird, ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, die Schwingungen werden deformirt. Die Berechnung der Schwingungen in diesem Falle, so-

Vom 1. bis zum 3. Ladungsmaximum würde der Eisendraht gerade einen vollen Magnetisirungscyclus durchmachen, falls die Schwingungen nicht gedämpft wären. Nimmt man jedoch die Anfangsstromstärke entsprechend hoch und gibt der Spirale sehr viele Windungen pro Längeneinheit, sodass die erzeugten Maximalfeldstärken gross ausfallen, dann hat es auf den durch die Hysteresis verbrauchten Theil der Energie keinen Einfluss, wenn auch der Cyclus bezüglich der Feldstärken nicht vollkommen geschlossen ist.

#### Die Apparate und die Versuchsanordnung.

In ähnlicher Weise, wie bei dem von Hiecke beschriebenen Apparate, waren auch hier zwei Hilfsvorrichtungen angebracht; eine um den Batteriestrom gleichzeitig mit dem Loslassen des Gewichtes zu schliessen<sup>1)</sup>, und eine zweite, welche den Condensator gleich nach dem Oeffnen des Contactes  $p_2$  mit einem Galvanometer in leitende Verbindung setzte. Aus den bei der Entladung beobachteten Galvanometerausschlägen konnte das Ladungspotential leicht bestimmt werden, indem man ganz einfach zum Vergleiche den Condensator mit einer Kette von bekannter electromotorischer Kraft lud und direct durch das Galvanometer entlud.

Die Schraube, mittels welcher der Contact  $p_1$  in verticaler Richtung verschoben wird, hat eine Ganghöhe von 0,692 mm,

wie die exacte Berechnung von  $W_m$  würde wahrscheinlich auf grosse Schwierigkeiten stossen, da die Stromstärke und Magnetisirungsintensität in keiner einfachen Weise zusammenhängen. Ich habe daher nur sehr dünne Drähte angewendet, welche die Schwingungen beinahe gar nicht deformirten. In der Formel (9) ist  $k$  eigentlich nicht identisch mit dem  $k$  der Formel (7), da durch das Einlegen des Drahtes die Schwingungsdauer, bez. der Coefficient der Selbstinduction vergrössert wird. Dieser Umstand, dass ich  $k$ , wie es sich ohne eingelegten Draht ergibt, zur Berechnung von  $W_m$  verwendet habe, bedingt ebenfalls einen zu kleinen Werth für diese Grösse. Eine durch diesen, sowie den schon oben angeführten Umstand bedingte Correctur habe ich vorläufig nicht angebracht, da eine solche den qualitativen Charakter des Resultates nicht wesentlich beeinflusst.

1) Da die Ströme ziemlich stark gehalten wurden, so durften sie die Spirale nicht längere Zeit durchfliessen, ohne sie beträchtlich zu erwärmen. In diesem Falle geschah der Stromschluss ungefähr  $\frac{1}{2}$  Sec. vor dem Oeffnen des Contactes  $p_1$ .

die Trommel ist in 100 Theile getheilt. Der Werth einer Trommelumdrehung im Zeitmaass wurde mittels eines Condensators von bekannter Capacität und eines grossen Widerstandes (ohne Selbstinduction), durch welchen sich der Condensator nur aperiodisch entladen konnte, bestimmt. Gleichzeitig konnte dieser Werth auch aus der Fallhöhe (ungefähr 1 m) berechnet werden. Für die ersten zehn Trommelumdrehungen vom Anfangspunkte an (wo nämlich die beiden Contacte gleichzeitig geöffnet wurden, nahe bei Theilstrich 11) ergab die Beobachtung einen Werth

$$= 0,001644,$$

daher im Mittel für eine Trommelumdrehung

$$= 0,0001644$$

$$\text{Berechnet} = 0,0001614 \text{ Sec.}$$

Die beiden Zahlen sind in guter Uebereinstimmung, wenn man bedenkt, dass die zweite Zahl etwas kleiner ausfallen muss, da bei der Berechnung auf den Luftwiderstand und die Reibung längs des Führungsdrahtes, an welchem das Gewicht fiel, keine Rücksicht genommen wurde.

Die Condensatoren waren Glimmcondensatoren; es standen zwei Stücke in Verwendung, je 1 Mf. Capacität.

Die Entladungsspiralen hatten ganz bestimmten Bedingungen zu genügen und mussten dementsprechend hergestellt werden. Sie mussten erstens ziemlich lang sein, weil sie zugleich als Magnetisierungsrolle dienten, sodann mussten sie zweitens eine grosse Zahl von Windungen pro Längeneinheit haben und drittens durfte ihr Widerstand wegen der Dämpfung der Oscillationen nicht gross sein. Nach mehreren Versuchen, die nicht befriedigten, wickelte ich mir endlich zwei Rollen, mit denen ich die weiter unten beschriebenen Versuche ausführte. Eine nicht unbedeutende Schwierigkeit bei der Herstellung der Spiralen lag auch darin, dass sie nicht auf Metallröhren gewickelt werden durften; diese hätten ja infolge der Foucault'schen Ströme einen Theil der Energie absorbirt und überhaupt den Verlauf der Schwingungen gestört. Glasröhren konnten wohl auch nicht verwendet werden. Schliesslich benutzte ich dazu verschiedene Pfeifenrohre,

deren Bohrung ich mittels eines glühenden Eisendrahtes ein wenig regulirte.

Es wurden zwei Rollen verwendet:

1. Rolle  $f$  — 1 mm dicker, doppelt mit Seide übersponnener Draht. Länge der Rolle 55,5 cm. Innerer Durchmesser der Windungen 1,7 cm, äusserer 2,9 cm. Zahl der Windungen pro Längeneinheit 48,26, Widerstand 4,05  $\Omega$ . Selbstinductionscoefficient  $5,82 \times 10^6$  abs. E.

2. Rolle  $g$  — 1,5 mm dicker, doppelt mit Wolle übersponnener Draht. Länge 58 cm. Innerer Durchmesser 1,6, äusserer 5,5 cm. Zahl der Windungen pro Längeneinheit 50,4, Widerstand 3,05  $\Omega$ . Selbstinductionscoefficient  $12,6 \times 10^6$  abs. E.

Es sei schon hier bemerkt, dass für weitere Untersuchungen auch diese Rollen nicht gut genug sein sollen; es scheint die Isolation der einzelnen Windungen gegeneinander nicht genügend zu sein, überdies ist auch das Verhältniss des Widerstandes zum Coefficienten der Selbstinduction noch nicht das günstigste. Beide Umstände haben eine zu grosse Dämpfung der Schwingungen durch die Rolle selbst zur Folge. Die Energieabsorption in der Rolle soll aber möglichst klein sein, damit der Aufwand für die Magnetisirung die Hauptrolle spielt.

Es mögen hier zwei Beispiele angeführt werden, um die Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Berechnung zu zeigen. Unter der Schwingungsdauer soll fortan die sogenannte doppelte Dauer oder  $T = 2\pi\sqrt{CS}$  angeführt werden, weil sie gerade der Dauer eines Magnetisirungszyklus entspricht. Demgemäss ist auch  $\lambda$  ausgedrückt. Es berechnet sich für

1.  $C = 2$  Mikrof.<sup>1)</sup>; Rolle  $g$ ;  $T = 0,000985$  Sec.;  $\lambda = 0,119$ .

Die Beobachtung ergab:

$T = 5,98$  Tr.-U. = 0,000983 Sec.;  $\lambda = 0,207$ .

2.  $C = 1$  Mikrof.; Rolle  $f$ ;  $T = 0,000473$  Sec.;  $\lambda = 0,165$ .

Beobachtet:

$T = 2,85$  Tr.-U. = 0,000468 Sec.;  $\lambda = 0,223$ .

Wie man sieht, stimmen die beobachteten und berechneten Werthe der Schwingungsdauern gut überein; für die logarith-

1) Die beiden Condensatoren hatten zusammen nicht genau zwei, sondern nur 1,98 Mikrof.

mischen Decremente ist dies nicht der Fall; hier sind die berechneten Werthe stets kleiner als die beobachteten. Die Ursache liegt zum Theil im Condensator (dielectriche Hysteresis, mangelhafte Isolation), zum Theil in der Rolle, dann aber auch darin, dass für diese Schwingungen der Widerstand thatsächlich grösser ist, als er hier angenommen wurde.

Der Vorgang bei der Beobachtung war nun folgender: Zuerst bestimmte man den Galvanometerausschlag, den die directe Entladung des zu einem bekannten Potential geladenen Condensators gab. Hierbei war der bewegliche Contact  $p_1$  so gestellt, dass er entweder gleichzeitig oder später als  $p_2$  geöffnet wurde. Hierauf wurde der bewegliche Contact soweit gehoben, dass die Entladung des Condensators in der Zwischenzeit nahe bis zum ersten Maximum vor sich gehen konnte. Von da an geschah die Verschiebung des Contacts von fünf zu fünf Trommelstrichen<sup>1)</sup> mit jedesmaliger Untersuchung des Ladungsrestes. Es wurde, wie gesagt, anfangen mit einer Stellung, welche sicher noch nicht dem ersten Maximum entsprach und fortgesetzt bis zu einer Trommelstellung, bei welcher dieses Maximum sicher schon überschritten war. Das gleiche Verfahren diente zur Aufsuchung und Bestimmung des dritten Maximums.

Die Beobachtung in jeder Stellung setzte sich wieder aus zwei zusammen, entsprechend dem Polwechsel der Ladungsbatterie. Die Beobachtungen bei nicht eingelegtem Eisendraht ergaben das Dämpfungsverhältniss, mittels dessen sodann aus den Beobachtungen mit eingelegtem Draht der Energieverbrauch berechnet werden konnte. Für jedes Probestück wurden mehrere Beobachtungsreihen gemacht. Es möge nachfolgend ein Beispiel angeführt werden.

2 Mikrof.; Rolle  $g$ ; Ladungsbatterie 3 Acc. = 6,33 Volt. In der Spirale ein Bündel von 12 dünnen Drähten.

1. Maximum.

Trommelstellung	Galvanometerausschlag			Mittel
13,25	499,5,	491,0,	490,8	493,8
13,30	499,8,	493,1,	492,8	495,2
13,35	499,8,	495,1,	492,4	495,8
13,40	497,0,	489,0,	493,4	493,1

1) Der Trommelumfang ist in 100 Striche getheilt.

Das Maximum liegt also bei 13,35 . 2 Mf. durch 3 Acc. geladen und direct entladen, gaben am Galvanometer einen Ausschlag von 20,3 Seth. Der Galvanometerausschlag von 495,8 Seth. (corr. 485,1) bedeutet daher eine Ladung des Condensators auf 151,5 Volt. Die entsprechende Energie ist 229500 Erg.

Ich habe mich bei den vorliegenden Beobachtungen darauf beschränkt, die Maxima aufzusuchen, was für unseren Zweck vollkommen genügt. Unter den hier obwaltenden Umständen ist es aber auch nicht möglich, die Schwingungscurve ganz aufzunehmen.

Um nämlich starke magnetische Felder in der Spirale zu erzeugen, war es nothwendig, die Ladungsbatterie ziemlich kräftig zu nehmen; überdies haben die Spiralen einen grossen Selbstinductionscoefficienten. Alle diese Umstände bewirken beim Oeffnen des Contacts  $p_2$  Funken, welche die Beobachtungen stören. Die Funken bleiben nur dann aus oder sind sehr unbedeutend, wenn die Oscillation nahe bei einem Ladungsmaximum unterbrochen wird, wo die ganze Energie im Condensator sitzt und die Leitung stromlos ist. Bei schwächeren Potentialen gelingt es jedoch sehr gut, die Entladung des Condensators in allen Phasen zu verfolgen. Für noch höhere Spannungen als solche, wie sie hier benutzt wurden, schien die Isolation der Rollen ungenügend zu sein. Es wird nothwendig sein, bei weiteren Versuchen der Isolation der Spiralenwindungen eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken.

#### Die Beobachtungsergebnisse.

Nachdem ich behufs Orientirung viele Versuche mit verschiedenen Eisendrahtstücken gemacht hatte, wurden schliesslich zu den hier beschriebenen Messungen folgende Probestücke verwendet:

1. Ein Bündel aus 12 feinen ausgeglühten Eisendrahten (Blumendraht). Länge des Bündels 48 cm. Gewicht 1,405 g. Drahtdicke 0,02 cm.<sup>1)</sup>
2. Ein Bündel aus 22 Drähten.<sup>2)</sup> Gewicht 2,575 g. Sonst wie bei 1.

1) Alle Versuchsdrähte waren in Glasaröhren eingeschlossen.

2) Die Drähte des Bündels waren ziemlich locker nebeneinander gelagert und berührten sich nur in wenigen Punkten. Um beim Magne-

3. Ein ausgeglühter Eisendraht, 48 cm lang. Gewicht 0,706 g. Dicke 0,049 cm.

4. Ein ausgeglühter Eisendraht, 16,3 cm lang. Gewicht 0,599 g. Dicke 0,077 cm.

5. Ein Bündel aus 4 Stahldrähten, 48 cm lang. Gewicht 1,374 g. Dicke 0,033 cm.

6. Ein Bündel aus 3 Nickeldrähten, 48 cm lang. Gewicht 2,454 g. Dicke 0,050 cm.

Die Beobachtungen wurden bei zwei Combinationen ausgeführt. Bei der ersten (eingetragen unter *A*) war die Dauer der Schwingung oder des Cyklus = 0,000983 oder ungefähr  $\frac{1}{1000}$  Sec., bei der zweiten (unter *B*) betrug sie 0,000468 oder ungefähr  $\frac{1}{2100}$  Sec.

Nachfolgend bezeichnet:

*V* das Potential der Condensatorladung in Volt;

$\alpha$  den Galvanometerausschlag, welcher der directen Entladung entspricht<sup>1)</sup>;

$\beta$  den beim Maximum beobachteten Galvanometeraus-  
schlag;

Tr.-St. die Trommelstellung, bei welcher das Maximum gefunden wurde;

L.-B. die Ladungsbatterie;

$W_m$  den Energieverbrauch für das eingelegte Probestück;

$W_g$  für die Gewichtseinheit, und

$W_{vol}$  für die Volumeneinheit.

#### A. 2 Mf. Rolle *g*. Dauer des Cyklus = $\frac{1}{1000}$ Sec.

a)

Bündel mit 12 Drähten; L.-B. 3 Acc. *V* = 6,33 Volt.  $\alpha$  = 20,3.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	$\beta$	<i>V</i>	Erg.	Tr.-St.	$\beta$	<i>V</i>	Erg.
Ohne	13,35	484,2			19,25	392,5		
Mit	13,35	485,1	151,5	229500	19,55	382,8	119,5	142900

tisiren Bewegungen auszuschliessen, habe ich das Glasrohr mit Paraffin ausgegossen.

1) Vor dem Galvanometer war ein Nebenschluss, dessen Grösse je nach Bedarf regulirt wurde.

Daraus folgt

$$W_m = 6900, \quad W_g = 4910, \quad W_{\text{vol}} = 38540 \text{ Erg.}$$

Beim ersten Maximum ist der magnetisierende Strom Null, dann wächst er an bis zu einer Stärke  $J_1$ , geht wieder auf Null zurück, wechselt das Zeichen, erreicht sodann eine maximale Stärke  $-J_2$  und fällt beim dritten Maximum wieder auf Null. Die maximalen Feldstärken in der Spule sind daher  $H_1 = 4\pi N J_1$  und  $H_2 = -4\pi N J_2$ , wo  $N$  die Anzahl der Windungen pro 1 cm bedeutet.  $J_1$  und  $J_2$  lassen sich aus dem Potential der L.-B., aus dem Widerstande des Kreises und aus dem Dämpfungsverhältnisse leicht bestimmen.

Es ist in diesem Falle

$$H_1 = +116,4, \quad H_2 = -105,1.$$

b)

Bündel mit 22 Drähten; L.-B. 3 Acc.  $V = 6,33$  Volt.  $\alpha = 20,3$ .

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	$\beta$	$V$	Erg.	Tr.-St.	$\beta$	$V$	Erg.
Ohne	13,35	484,3			19,30	392,2		
Mit	13,35	488,3	152,0	231000	19,80	378,1	117,7	138500

$$W_m = 13000, \quad W_g = 5050, \quad W_{\text{vol}} = 39640 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +116,4, \quad H_2 = -105,1.$$

c)

Bündel mit 22 Drähten; L.-B. 4 Acc.  $V = 8,33$  Volt.  $\alpha = 19,0$ .

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	$\beta$	$V$	Erg.	Tr.-St.	$\beta$	$V$	Erg.
Ohne	13,30	446,9			19,30	363,0		
Mit	13,30	449,6	197,1	388500	19,70	354,2	155,3	241200

$$W_m = 15200, \quad W_g = 5900, \quad W_{\text{vol}} = 46300 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +153,0, \quad H_2 = -138,3.$$





e)

3 Nickeldrähte. L.-B. 5 Acc.  $V = 10,45$  Volt.  $\alpha = 27,5$ .

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	$\beta$	$V$	Erg.	Tr.-St.	$\beta$	$V$	Erg.
Ohne	12,55	460,4			15,40	367,9		
Mit	12,55	461,3	175,3	153700	15,45	352,0	133,8	89500
$W_m = 8700$ , $W_g = 3550$ , $W_{vol} = 31600$ Erg.								
$H_1 = +138,2$ , $H_2 = -123,6$ .								

## Die Foucault'schen Ströme.

Der Energieverbrauch  $W_m$  setzt sich aus zwei Theilen zusammen. Der eine,  $W_h$ , entspricht dem durch die Hysteresis bedingten Arbeitsaufwande; der andere,  $W_f$ , entfällt auf die Foucault'schen Ströme. Es handelt sich nun darum, die beiden Theile zu trennen.  $W_f$  lässt sich angenähert wie folgt berechnen.

Es sei  $\varrho$  der Radius eines innerhalb des Drahtes liegenden und mit der Axe desselben concentrischen Ringes;  $d\varrho$  die Dicke dieses Ringes und seine Länge in der Richtung der Axe = 1. Dann ist die electromotorische Kraft  $e$ , welche in dem Ringe bei einer Aenderung der Induction  $B$  erzeugt wird:

$$e = \varrho^2 \pi \frac{dB}{dt}.$$

Der Widerstand  $w$  dieses Ringes ist

$$w = \frac{2 \varrho \pi \sigma}{d \varrho},$$

wenn wir mit  $\sigma$  den specifischen Widerstand bezeichnen. Es ist also die inducirte Stromstärke

$$i = \frac{e}{w} = \frac{\varrho dB}{2 \sigma dt}$$

und die in der Zeit  $dt$  absorbirte Energie

$$dW_f = i^2 w dt = \frac{\pi \varrho^3 d\varrho}{2 \sigma} \left( \frac{dB}{dt} \right)^2 dt$$

und

$$W_f = \frac{\pi}{2 \sigma} \frac{1}{4} r^4 \int_0^T \left( \frac{dB}{dt} \right)^2 dt$$

für einen Draht vom Radius  $r$  und für eine volle Schwingungsdauer  $T$ .

Um die Integration auszuführen, muss man  $dB/dt$  kennen. Diese Grösse ist nun allerdings in Wirklichkeit durch keine einfache Function gegeben. In erster Annäherung können wir aber in unserem Falle

$$B = B_m \sin \frac{2\pi t}{T} \quad \text{und} \quad \frac{dB}{dt} = \frac{2\pi}{T} B_m \cos \frac{2\pi t}{T}$$

setzen, wo  $B_m$  die erreichte Maximalinduction bedeutet., Unter Zugrundelegung dieser Annahme bekommen wir

$$(10) \quad W_f = \frac{\pi^2 r^4}{4 \sigma T} B_m^2$$

für die Längeneinheit und

$$(11) \quad W_f = \frac{\pi^2 r^2}{4 \sigma T} B_m^2$$

für die Volumeneinheit.

Die auf Foucault'sche Ströme verwendete Energie wächst also bei gleicher Länge der Drähte mit der vierten Potenz des Radius, und ist dem Quadrate der Induction direct und der Dauer des Cyklus verkehrt proportional.

#### Discussion der Resultate.

Die nachfolgende Tabelle I enthält die Resultate über den Energieverbrauch in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Die für die verschiedene Drahtdicke beim weichen Eisen erhaltenen Zahlen zeigen, dass bei dieser kurzen Dauer des Cyklus, selbst bei verhältnissmässig dünnen Drähten, der Energieverbrauch hauptsächlich durch die Foucault'schen Ströme beherrscht wird, denn der Theil, welcher durch die Hysteresis bedingt ist, soll ja von der Drahtdicke unabhängig sein.<sup>1)</sup>

Die oben für den Energieverbrauch erhaltenen Zahlen setzen sich also aus zwei Werthen zusammen; aus dem von

1) Die Electrotechniker benutzen bei der Construction ihrer Wechselstromtransformatoren eine Eisenblechdicke von ungefähr 0,3 mm, um den Energieverbrauch durch die Foucault'schen Ströme beinahe ganz zu unterdrücken.

der Drahtdicke unabhängigen Hysteresisverlust  $W_h$  und aus dem Energieaufwand für die Foucault'schen Ströme  $W_f$ . Beziehen wir beide auf die Volumeneinheit, so ist der zweite Theil gemäss Formel (11) proportional dem Quadrate des Radius.

Tabelle I.

Dauer • des Cyklus	Grenzen	Draht- sorte	Draht- dicke cm	Verbrauchte Energie in Erg. für	
				1 g	1 cm <sup>3</sup>
1 : 2100 Sec.	$H_1 = + 138,2$ $H_2 = - 123,6$	Weiches Eisen	0,020	6450	50600
			0,049	21100	165000
			0,077	32400	254000
		Stahl	0,033	18300	144000
		Nickel	0,050	3550	31600
1 : 1000 Sec.	$H_1 = + 116,4$ $H_2 = - 105,1$	Weiches Eisen	0,020	4900	38500
				5050	39600
	$H_1 = + 153,0$ $H_2 = - 138,3$			5900	46300

Wir können also schreiben:

$$(12) \quad W_m = W_h + W_f r^2,$$

wobei sodann  $W_f$  den Energieverbrauch der Foucault'schen Ströme für die Volumeneinheit eines Drahtes vom Radius 1 bezeichnet. Die Beobachtungen mit verschiedenen dicken Drähten geben uns also ein Mittel an die Hand, die beiden Theile zu trennen und zugleich die Formel (11) zu controlliren. Wir bekommen für das weiche Eisen folgende Gleichungen:

$$(\alpha) \quad 50600 = W_h + (0,010)^2 W_f$$

$$(\beta) \quad 165000 = W_h + (0,0245)^2 W_f$$

$$(\gamma) \quad 254000 = W_h + (0,0385)^2 W_f$$

Wir bekommen daraus  $W_f$  für einen Draht vom Volumen 1 cm<sup>3</sup> und vom Radius 1 cm.

Es folgt aus

$$\alpha \text{ und } \beta \quad W_f = 2,3 \times 10^8 \text{ Erg.}$$

$$\beta \text{ und } \gamma \quad 1,0 \times 10^8 \text{ Erg.}$$

Für die Berechnung von  $W_f$  nach der Formel (11) können wir folgende Werthe benutzen:

$$B = 19000; \quad \sigma = 10700; \quad T = 0,000468 \text{ Sec.}$$

und finden

$$W_f = 1,78 \times 10^8 \text{ Erg.}$$

Wie man sieht, stimmen weder die beobachteten Werthe untereinander, noch harmoniren sie mit dem berechneten. Die Erklärung für diese Thatsache kann in verschiedenen Umständen gesucht werden. Die Drahtsorten sind hinsichtlich der Hysteresis vielleicht individuell verschieden; sodann ist der dritte und dickste Draht viel kürzer als die beiden anderen. Der berechnete Werth von  $W_f$  fällt zwar zwischen die beiden Beobachtungen, doch kann man eigentlich nur sagen, dass die Versuche mit der Formel (11) der Grössenordnung nach übereinstimmen. Messungen mit durchaus gleichmässigen Drähten verschiedener Dicke werden wohl zeigen, inwieweit die Theorie mit der Praxis harmonirt; dann aber wird man wahrscheinlich auch die Foucault'schen Ströme mit Erfolg zum Studium der Magnetisirungsvorgänge heranziehen können.

Immerhin kann man vorläufig die Formel (11) dort anwenden, wo die Hysteresisverluste den Energieaufwand für die Foucault'schen Ströme bedeutend überwiegen, um den ersten Theil für sich zu finden. Unter Zugrundelegung dieser Formel ergibt sich für einen Draht von der Dicke 0,02 cm innerhalb der beim Cyclus vorhandenen Maximalstärken  $W_f = 17\,800 \text{ Erg.}$  Es wurde  $W_m = 50\,600 \text{ Erg.}$  gefunden, daher entfällt auf die Hysteresis der Verbrauch  $W_h = 32\,800 \text{ Erg.}$ , bei einer Dauer des Cyclus  $= 1:2100 \text{ Sec.}$  Bestimmungen des Inhalts der Hysteresisschleifen, welche bei einer früheren Gelegenheit, allerdings nicht mit diesen, aber doch mit Drähten gleicher Provenienz gemacht wurden, ergaben innerhalb derselben Feldgrenzen einen Verlust von 17000 bis 18000 Erg. Demnach scheint der Energieverbrauch durch die Hysteresis

für das weiche Eisen bei dieser kurzen Dauer des Cyclus bedeutend grösser zu sein, als der bei langsamer cyclischer Magnetisirung gefundene.

Bei der Berechnung von  $W_f$  für die Stahldrähte müssen wir berücksichtigen, dass die Induction in hohen Feldstärken nahezu jene des Eisens erreicht. Aus dem Vergleich der Magnetisircurven, die mit ähnlichen Stahlsorten aufgenommen wurden, wäre für unsere Rechnung etwa  $B = 18\,000$  zu nehmen.

Der spec. Widerstand dieser Stahlsorte wurde gleich 16900 abs. E. gefunden; daraus folgt für eine Drahtdicke von 0,033 cm

$$W_f = 27\,500 \text{ Erg.}$$

Beobachtet wurde  $W_m = 143\,700$  Erg.; daher

$$W_h = 116\,200 \text{ Erg.}$$

Ewing<sup>1)</sup> gibt für Klaviersaitendraht Werthe von  $W_h$ , die zwischen 94 000 und 117 000 Erg. liegen. Demnach scheinen die Hysteresisverluste für Stahl auch bei diesen schnellen Schwingungen nicht grösser zu sein als bei langsamen.

Beim Nickeldraht wurde  $\sigma = 10\,200$  abs. E. beobachtet. Ebenso ergaben Messungen bei einer früheren Gelegenheit für die hier verwendete Drahtsorte innerhalb der hier in Betracht kommenden Feldgrenzen eine maximale Induction von 5500 Einh. Demzufolge berechnet sich  $W_f = 9700$  Ergs.

Gefunden wurde  $W_m = 31600$ ; daher ist

$$W_h = 21\,900 \text{ Erg.}$$

Für dieselbe Drahtsorte ergaben Messungen der Hysteresisschleifen

$$W_h = 16\,600 \text{ Erg.}$$

Dieser Werth ist zwar kleiner wie der obige, doch kann man mit Rücksicht auf die möglichen Beobachtungsfehler nur sagen, dass der Energieverbrauch bei der Magnetisirung des Nickels durch electriche Oscillationen von der hier vorhandenen Dauer nicht gerade wesentlich grösser ist, als der aus

1) Ewing, Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen. S. 103.

den Hysteresisschleifen berechnete. Schliesslich wollen wir noch jene Werthe betrachten, welche bei der Cyclusdauer von  $\frac{1}{1000}$  Sec. erhalten wurden. Wir haben da zwei Werthe, die verschiedenen Feldgrenzen entsprechen. Die Feldgrenzen sind in beiden Fällen ziemlich hoch, wir können daher zur Berechnung von  $W_f$  dieselben Daten benützen wie im ersten Falle, nur ist jetzt  $T = 0,000983$  Sec. zu setzen. — Es folgt  $W_f = 8320$  Erg. und daraus

$$W_p = 38\,000 \text{ Erg.}$$

für die Grenzen  $H_1 = +153,0$ ;  $H_2 = -138,3$  und

$$W_p = 31300 \text{ Erg.}$$

für die Grenzen  $H_1 = +116,4$ ;  $H_2 = -105,1$ .

Es ist auffallend, dass der Energieverbrauch durch die Hysteresis bei dieser Cyclusdauer beinahe ebenso gross ist wie bei der vorigen. Es mag die richtige Thatsache zum Theile durch Beobachtungsfehler verdeckt sein, doch auch aus diesen Werthen geht hervor, dass die Hysteresisverluste für das weiche Eisen bei schnellen Schwingungen von 1000 bis 2000 pro Sec. beträchtlich grösser ausfallen, als bei langsamer cyclischer Magnetisirung.

Die vorliegenden Zahlen können auf eine besondere Exactheit keinen Anspruch machen; es sind eben verschiedene, zum Theile schon angeführte Umstände, welche eine genaue Bestimmung des Energieverbrauchs bei der hier angewandten Versuchsanordnung nicht gestatten. Ich hoffe jedoch bald neue Messungen unter besseren Bedingungen vornehmen zu können. Was diese Bedingungen anbelangt, so soll zunächst darauf gesehen werden, dass durch passende Rollen und Condensatoren die Dämpfung der Schwingungen in der Leitung selbst thunlichst herabgedrückt wird; dann sollen möglichst gleichmässige Drähte (gleiches Material und eventuell gleicher Ausglühprocess) von verschiedener Dicke untersucht werden. Schliesslich wird es sich empfehlen, die Dauer der Schwingungen innerhalb weiterer Grenzen zu variiren und auf der einen Seite an die schon von anderen untersuchten Cyclusperioden anzuschliessen.



Die Resultate dieser Untersuchung lehren also, dass im Falle der Magnetisirung durch electriche Schwingungen von  $\frac{1}{2000}$  Sec. Dauer der Energieverbrauch selbst bei verhältnissmässig dünnen Eisendrähten (Radius etwa = 0,25 mm) hauptsächlich durch die Foucault'schen Ströme beherrscht wird. Ueberdies folgt aus den Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass bei diesen Schwingungen die Hysteresisverluste für weiches Eisen wesentlich grösser sind als jene, die man aus den Hysteresisschleifen bei langsamer Magnetisirung berechnet; während sie für Stahl und Nickel in beiden Fällen dieselbe Höhe aufweisen.

---

**3. Ueber electrische Oscillationen in einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel. Ein Beitrag zur Theorie der Spectra einfachster Beschaffenheit<sup>1)</sup>; von Franz Koláček.**

Bekanntermaassen ist es in jüngster Zeit den Bemühungen der Hrn. Rydberg, Kayser und Runge<sup>2)</sup> gelungen, zwischen den Schwingungszahlen der Spectrallinien eines leichten Metalls einige gesetzmässige Beziehungen festzustellen, falls diese Zahlen nach gewissen Serien geordnet werden. Zu ein und derselben Serie gehören Linien, deren Schwingungszahlen  $N$  sich darstellen lassen durch die Formel:

$$N = A - Bn^{-2} - Cn^{-4}.$$

Hier bedeuten  $A B C$  Constanten und  $n$  die Stellenzahl der Linie in der Serie. Von Serie zu Serie haben  $A B C$  allerdings andere Werthe. In jedem Spectrum existirt zuvörderst eine Hauptserie mit leicht auftretenden und leicht umkehrbaren Doppellinien, oder besser gesagt, zwei Hauptserien einfacher Linien, welche zu Doubletten Anlass geben, nur bei Lithium existiren einfache Linien. Die Breite der Doubletten, das ist der Unterschied der Schwingungszahlen, nimmt ab mit der vierten Potenz der Ordnungszahl  $n$ . Der Zahl  $n = 3$  entsprechen bei Natrium die gelben  $D$ -Linien, bei Li die rothe Linie, bei K, Rb rothe Doppellinien und bei Cs eine ultraroth Doppellinie.

Den höheren Ordnungszahlen  $n = 4, 5 \dots$  entsprechen immer dichter sich zusammendrängende Linien am anderen Ende des Spectrums.

1) Der erste Theil dieser Arbeit erschien im Juli 1895 in böhmischer Sprache in den Berichten der Prager Kaiser-Franz-Josef-Academie. Nachträglich finde ich in J. Thomson „Recent-Researches in Electricity and Magnetism 1893“ eine Untersuchung des Problems der electrischen Kugelosscillationen, welche jedoch in der Anlage, Durchführung, namentlich aber in dem angestrebten Ziele von meiner Arbeit vollkommen verschieden ist.

2) Kayser u. Runge, Wied. Ann. 41. p. 302. 1890. Auf diese Arbeit beziehen sich alle Citate.

Neben der Hauptserie lassen sich bei Na und K je zwei, bei Rb und Cs je eine Nebenserie von Doppellinien constataren, deren Componenten jede für sich nach ähnlichen Formeln berechnet werden können. Die Differenzen der Schwingungszahlen sind nahezu constant, und deren Wurzeln den Atomgewichten nahezu proportional. Nur bei Lithium besteht die Nebenserie aus einfachen Linien.

Die Linien der Nebenserien sind zumeist unscharf, treten weniger leicht auf und sind schwieriger umkehrbar.

Die Kayser-Runge'sche Formel selbst ist eine Verallgemeinerung der Balmer'schen; sie leistet ausgezeichnete Dienste in den Nebenserien und auch in den Hauptserien, die Linie  $n = 3$  allerdings ausgenommen. Zufolge dieser Formel convergiren die Schwingungszahlen mit wachsendem  $n$  gegen einen gewissen constanten Grenzwert  $A$ , den sie jedoch nicht genau zu erreichen brauchen, weil die Zulässigkeit einer bis  $n = \infty$  reichenden Extrapolation weder erwiesen noch wahrscheinlich ist; in allen Fällen, wo Oberschwingungen theoretisch in Frage kommen, wächst nämlich die Schwingungszahl mit wachsender Ordnungszahl bis zum Unendlichen an, nicht aber zu einem endlichen Werte.

Wir denken uns in einem Coordinatensysteme, dessen Abscissen den Stellenzahlen und dessen Ordinaten den Schwingungszahlen entsprechen, eine Curve so gelegt, dass sie durch Punkte hindurchgeht, welche den aufeinanderfolgenden Linien einer Serie entsprechen. Diese Curve der Schwingungszahlen steigt anfangs und wird später nahezu parallel der Abscissenaxe, indem die Schwingungszahl einem stationären Werthe zustrebt. Dies wäre der Sinn der Kayser-Runge'schen Formeln; über diese *lokale* Grenze hinaus können die Schwingungszahlen immerhin noch ins Unendliche wachsen. Dies ist die theoretische Ergänzung der Curve, über welche unsere jetzigen Erfahrungen keinen Aufschluss zu geben vermögen.

Im Anschlusse an die Vorstellungen, welche meiner Dispersionstheorie zu Grunde liegen, untersuche ich im Folgenden den Character des theoretischen Spectrums, welches den electromagnetischen Schwingungen einer leitenden, polarisationsfähigen Kugel entspricht, die in einem gleichfalls dielectricisch polarisirbaren Aether enthalten ist. Es lässt sich nachweisen, dass

wenigstens zwei Serien von Doppellinien vorhanden sein müssen, deren Schwingungscurven in einem bestimmten Gebiete genau den oben besprochenen Charakter besitzen. In einem gewissen Gebiete sind in einer Serie die Schwingungsdifferenzen nahezu constant, während sich an anderen Orten der Curve Stellen angeben lassen, wo die Schwingungsdifferenz rasch abnimmt.

### I. Theil.

Allen hier vorkommenden Grössen soll das electromagnetische Maasssystem zu Grunde liegen. Es seien  $X Y Z$  die electrischen,  $L M N$  die magnetischen Kraftcomponenten,  $u v w$  die Componenten des Maxwell'schen Totalstroms,  $K$  die Dielectricitätsconstante,  $\mu$  die magnetische Permeabilität,  $k$  die spec. Leitfähigkeit der Kugel. Nach Maxwell ist:

$$u = \frac{K}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t} + k X \text{ etc.},$$

ferner:

$$(1) \quad 4\pi u = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial y} \text{ etc.}$$

$$(2) \quad \mu \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} \text{ etc.}$$

Ferner ist:

$$(3) \quad \mu K \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + 4\pi k \mu \frac{\partial X}{\partial t} = \Delta X - \frac{\partial S}{\partial x} \text{ etc.},$$

$$(4) \quad S = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0.$$

Dem nichtleitenden Aether, welcher die Kugel umgiebt, entspreche  $\mu_0$ ,  $K_0$ ,  $k = 0$ . An Stelle der für die Kugelmasse gültigen Relation (3) tritt im Aether die Gleichungenreihe:

$$(3') \quad \mu_0 K_0 \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \Delta X \dots \text{etc.}$$

Die Continuitätsgleichung (4) ist überall gültig.

An der Grenzfläche von Kugel und Aether haben die in sie fallenden Componenten der magnetischen und electrischen Kraft continuirlich zu sein.

Diesen Gleichungen lässt sich folgendermaassen genügen: Wir wählen eine beliebige ganze Zahl  $n$ , welche im Folgendem als Ordnungszahl der Gruppe  $n$  bezeichnet werden soll, supponiren für  $X Y Z$  lineare Aggregate  $n$ ter Differentialquotienten

$$\frac{\partial^n f}{\partial x^i \partial x^j \partial x^k} \quad n = i + j + k$$

einer bloss von  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r$  und  $t$  (Zeit) abhängigen Function  $f$ , und wählen die Constanten derart, dass die Gleichung (4) *identisch* erfüllt wird. Es ist dies eine Verallgemeinerung eines lange bekannten, von Stokes herrührenden Formelsystems:

$$X = -\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}, \quad Y = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}, \quad Z = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z}.$$

Die Function  $f(r, t)$  hat den folgenden Gleichungen zu genügen, welche an die Stelle von (3) und (3') treten:

$$(3a) \quad \frac{\partial^2(r \cdot f)}{\partial t^2} \mu K + 4\pi k \mu \frac{\partial}{\partial t}(rf) = \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) \text{ (Kugel)},$$

$$(3b) \quad \frac{\partial^2(rf)}{\partial t^2} \cdot \mu_0 K_0 = \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) \text{ (Aether)}.$$

Bei der ausserordentlichen Umständlichkeit der Rechnungen habe ich mich bloss auf die Gruppen  $n=2$  und  $n=3$  beschränkt.

#### Die Gruppe $n=2$ .

Mit Rücksicht darauf, dass die Ausdrücke  $X = (\partial^2 f / \partial x^2) \dots$  auszuschliessen sind, hat man im allgemeinsten Falle:

$$X = A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + A_2 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + A_3 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + A_4 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} + 0 + F \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z},$$

$$Y = -A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + 0 - A_2 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + 0 + A_5 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + F' \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z},$$

$$Z = 0 - A_2 \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} + 0 - A_4 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - A_5 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} + F'' \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}.$$

Die Coefficienten  $A_1 A_2 A_3 A_4 A_5$  sollen unabhängig sein; zwischen den  $F$  besteht die Relation  $F + F' + F'' = 0$ .

Man kann sich leicht überzeugen, dass einzelne, einer Constante zugehörige Lösungen wie

$$X = A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}, \quad Y = -A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad Z = 0$$

den Grenzbedingungen nicht genügen können.

Allen Bedingungen können jedoch genügen die Lösungen:

$$(\alpha) \quad X = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}, \quad Y = -\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}, \quad Z = -\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \quad (A_1 = A_2 = 1),$$

$$(\beta) \quad X = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}, \quad Y = -\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad Z = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \quad (A_1 = -A_2 = 1).$$

Die zugehörigen Schwingungszahlen sind verschieden. Der

von  $A_1$  und  $A_2$  herrührende Theil der allgemeinsten Lösung lässt sich aus ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) zusammensetzen. Denn es ist

$$X = A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + A_2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{A_1 + A_2}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right) + \frac{A_1 - A_2}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right),$$

$$Y = -A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = -\frac{A_1 + A_2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{A_1 - A_2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x},$$

$$Z = -A_2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x} = -\frac{A_1 + A_2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x} + \frac{A_1 - A_2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x}.$$

Die den Constanten  $A_3, A_4, A_5$  entsprechenden Lösungen reduciren sich infolge cyclischer Aenderungen auf  $A_1$  oder  $A_2$ , geben daher bezüglich der Schwingungsperioden nichts Neues.

Die Gruppe  $F F' F''$  lässt sich aus zwei einfacheren ( $\gamma$ ) und ( $\delta$ ) zusammensetzen;

$$(\gamma) \quad X = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad Y = 0, \quad Z = -\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y},$$

$$(\delta) \quad X = 0, \quad Y = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial x}, \quad Z = -\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}.$$

Denn multiplicirt man ( $\gamma$ ) mit  $F$ , ( $\delta$ ) mit  $F'$ , und addirt, so folgt wegen  $F + F' + F'' = 0$  unmittelbar  $Z = F'' (\partial^2 f / \partial x \partial y)$ . Uebrigens lässt sich noch ( $\gamma$ ) auf ( $\delta$ ) zurückführen durch cykliche Vertauschung der Coordinaten und Kraftcomponenten.

Unabhängig sind daher bezüglich der Schwingungszahlen nur die Gruppen ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), zu deren Discussion wir uns nun wenden wollen.

Die Function  $f$  hängt von  $r$  und  $t$  ab. Wir setzen

$$\frac{\partial f}{\partial r} = f', \quad P = \frac{1}{r} \frac{\partial (f')}{\partial r}.$$

Es ist dann

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f'}{r} + x^2 P, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = x y P \text{ etc.}$$

Fall  $\alpha$ . Hier ist

$$X = 2 \frac{f'}{r} + (y^2 + z^2) P, \quad Y = -x y P, \quad Z = -x z P,$$

und nach (2)

$$\mu \frac{\partial L}{\partial t} = 0, \quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = 5 z P + z r^2 Q, \quad \mu \frac{\partial N}{\partial t} = -5 y P - y r^2 Q.$$

(Abkürzungsweise ist gesetzt  $Q = 1/r \cdot \partial P / \partial r$ .)

Diese Lösung ( $\alpha$ ) ist physikalisch charakterisirt dadurch,

dass an allen Orten die Radialcomponente der magnetischen Kraft

$$\frac{Lx}{r} + \frac{My}{r} + \frac{Nz}{r}$$

der Null gleich ist.

Es seien  $\cos \lambda'$ ,  $\cos \mu'$ ,  $\cos \nu'$  die Richtungscosinuse einer in einem beliebigen Punkte  $xyz$  der Kugeloberfläche (Grenzfläche des Aethers,  $r = R$ ) errichteten Tangente,  $T_e$  die elektrische,  $T_m$  die magnetische Tangentialcomponente. Offenbar ist

$$T_e = \cos \lambda' (2 \frac{f'}{r} + r^2 P),$$

$$\mu T_m = (z \cos \mu' - y \cos \nu') (5 P + r^2 Q).$$

Es hat daher continuirlich zu sein für  $r = R$

$$(1) \quad \frac{2 f'}{r} + r^2 P,$$

$$(2) \quad \frac{5 P + r^2 Q}{\mu},$$

denn  $zy$ ,  $\cos \lambda'$ ,  $\cos \mu'$ ,  $\cos \nu'$  sind es als rein geometrische Grössen.

Fall  $\beta$ . Hier ist

$$X = P(y^2 - z^2), \quad Y = -y x P, \quad Z = x z P,$$

$$\mu \frac{\partial L}{\partial t} = 2 x y z Q, \quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = -3 P z + z Q (2 y^2 - r^2),$$

$$\mu \frac{\partial N}{\partial t} = -3 P y + y Q (2 z^2 - r^2).$$

Im Gegensatze zu ( $\alpha$ ) ist hier die Radialcomponente der electrischen Kraft allerorts der Null gleich. Ferner ist

$$T_e = P \cos \lambda' (x^2 + y^2 - z^2), \quad \mu T_m = -(3 P + Q r^2) (z \cos \mu' + y \cos \nu').$$

Es hat daher für  $r = R$  continuirlich zu sein  $P$  und  $(3 P + Q r^2)/\mu$ .

Fall  $\gamma$ .

$$X = y z P, \quad Y = 0, \quad Z = -x y P,$$

$$\mu \frac{\partial L}{\partial t} = -x P - x y^2 Q, \quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = 2 y P + y (z^2 + x^2) Q,$$

$$\mu \frac{\partial N}{\partial t} = -z P - y^2 z Q.$$

Auch hier ist die Radialcomponente der electrischen Kraft Null,

$$T_e = P y (z \cos \lambda' - x \cos \nu'), \quad \mu T_m = y \cos \mu' (3 P + r^2 Q).$$

Die Grenzbedingungen, daher auch die Reihe der Schwingungszahlen ist dieselbe wie im Falle ( $\beta$ ).

Als Integrale der Gleichungen (3) und (3') setzen wir im Inneren der Kugel

$$f = e^{\nu t} \cdot \frac{e^{-pr} - e^{pr}}{r},$$

damit  $f$  nicht unendlich werde für  $r = 0$ .

Im Aether ist:

$$f = f_0 = \frac{A}{r} e^{\nu t - p_0 r},$$

$A$  und  $p_0$  sind complexe Constante.

Die Gleichungen (3) und (3') ergeben folgende Beziehungen:

$$\mu K \cdot \nu^2 + 4\pi k \mu \nu = p^2,$$

$$\mu_0 K_0 \nu^2 = p_0^2.$$

Es ist

$$p_0 = + \nu \sqrt{\mu_0 K} = \frac{\nu}{V},$$

und  $V$  die Geschwindigkeit der Wellen im Aether.

Es ist daher

$$f_0 = \frac{A}{r} e^{\nu \left(t - \frac{r}{V}\right)}.$$

Diese Lösung entspricht Wellen, welche vom Kugelcentrum sich weggeben. Wir setzen  $\nu = -\nu' + \nu'' \sqrt{-1}$ . Der Natur der Lösung zufolge ist  $\nu'$  positiv,  $\nu'' = 2\pi/\tau$  ist die  $2\pi$  fache Schwingungszahl.

Im Innern der Kugel ist dann:

$$f = \frac{(e^{-pr} - e^{pr}) e^{-\nu' t}}{r} (\cos \nu'' t + i \sin \nu'' t)$$

und es entspricht diese Lösung periodischen Wellen mit dem logarithmischen Dekremente  $\nu'$ .

Wir wenden uns nun zur Berechnung der Grössen  $f$ ,  $P$ ,  $Q$ , sowohl für die Kugel, als auch für den Aether.

Es ist

$$e^{-\nu t} \cdot \frac{f}{r} = - \frac{e^{-pr} - e^{pr}}{r^2} - p \frac{e^{-pr} + e^{pr}}{r^2},$$

$$e^{-\nu t} \cdot P = (e^{-pr} - e^{pr}) \frac{3}{r^3} + (e^{-pr} + e^{pr}) \frac{3p}{r^2} + (e^{-pr} - e^{pr}) \frac{p^2}{r^3},$$



$$e^{-vr} \cdot Q = (e^{-pr} - e^{pr}) \frac{15}{r^7} + \frac{15p}{r^6} (e^{-pr} + e^{pr}) \\ + \frac{6p^3}{r^5} (e^{-pr} - e^{pr}) + \frac{p^3}{r^4} (e^{-pr} + e^{pr}).$$

Die zugehörigen Werthe für den Aether  $f_0$ ,  $P_0$  und  $Q_0$  sind um den Factor  $A$  zu vermehren, und ist für  $p$  zu schreiben  $p_0$ .

Setzen wir noch

$$p R = R \cdot \sqrt{\mu K v^2 + 4 \pi k \mu v} = \omega,$$

$$p_0 R = + R \cdot \sqrt{\mu_0 K_0 v} = \omega_0,$$

so reduciren sich im Falle ( $\alpha$ ) die Grenzbedingungen auf:

$$x + \omega + \omega^2 x = A(1 + \omega_0 + \omega_0^2),$$

$$\frac{\omega^2(\omega + x)}{\mu} = A \frac{\omega_0^2(1 + \omega_0)}{\mu_0},$$

wobei

$$x = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}}$$

gesetzt ist.

Durch Elimination von  $A$  erhält man, wenn noch die magnetischen Permeabilitäten  $\mu$  und  $\mu_0$  im Aether und der Kugel gleichgesetzt werden.

$$(\alpha'') \quad \frac{\omega^2(\omega + x)}{x + \omega + \omega^2 x} = \frac{\omega_0^2(1 + \omega_0)}{1 + \omega_0 + \omega_0^2}.$$

Eine ganz ähnliche Rechnung ergibt im Falle ( $\beta$ ) oder ( $\gamma$ )

$$3x + 3\omega + \omega^2 x = A(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2),$$

$$\frac{6x + 6\omega + 3\omega^2 x + \omega^3}{\mu} = A \frac{6 + 6\omega_0 + 3\omega_0^2 + \omega_0^3}{\mu_0}$$

und nach Elimination von  $A$ , wenn wieder  $\mu = \mu_0$  gesetzt ist,

$$(\beta'') \quad \frac{\omega^3(\omega + x)}{3x + 3\omega + \omega^2 x} = \frac{\omega_0^3(1 + \omega_0)}{3 + 3\omega_0 + \omega_0^2}.$$

Die Gleichungen ( $\alpha''$ ) und ( $\beta''$ ) dienen zur Bestimmung von  $\omega$ , daher auch zur Bestimmung von  $-v'$  und  $v''$ , das heisst zur Bestimmung der logarithmischen Decremente und der Schwingungszahlen. Von geringerem Interesse ist vorderhand die Bestimmung der Grösse  $A$ , der complexen Amplitude im Aether, jene im ponderablen Körper = 1 gesetzt.

Die zwei Gleichungen ( $\alpha''$ ) und ( $\beta''$ ) entsprechen zwei Serien, deren Schwingungszahlen *vollkommen zusammenfallen*, wenn der die Kugel umgebende Aether als polarisationsfrei angesehen

wird. In diesem Falle ist  $K_0 = 0$ , daher auch  $p_0$  und  $\omega_0$  der Null gleich. Die Schwingungszahlen selbst bestimmen sich aus der Relation:

$$x + \omega = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}} + \omega = 0.$$

Diese Gleichung hat nur imaginäre Wurzeln (jene  $\omega = 0$ , die keinen physikalischen Sinn hat, ausgeschlossen). Durch die Substitution  $\omega = i\varepsilon$  erhält man nämlich

$$\varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon.$$

Die Wurzeln derselben sind die Bogen von

$$\varepsilon_1 = 257^\circ 27' 12,27'', \quad \varepsilon_2 = 442^\circ 37' 28'', \quad \varepsilon_3 = 624^\circ 45' 38'', \\ \varepsilon_4 = 805^\circ 50' 1'' \text{ etc.}^1)$$

Für grössere Werthe fällt  $\varepsilon$  nahe zusammen mit einem ungeraden Vielfachen von  $\pi/2$ .

Der zu einer Wurzel  $\varepsilon$  zugehörige Werth des  $\nu$  bestimmt sich aus der Relation:

$$\mu K \nu^2 + 4 \pi k \mu \cdot \nu = \frac{\omega^2}{K^2} = - \frac{\varepsilon^2}{K^2}.$$

Es ist

$$\nu = -\nu' + \nu'' i = -\frac{2\pi k}{K} + i \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{K^2 \mu K} - \frac{4\pi^2 k^2}{K^2}}$$

Diese Lösung habe ich bereits im Jahre 1887 angegeben.<sup>2)</sup> Wenn für  $K_0 = 0$  die correspondirenden Schwingungen beider Gruppen ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) zusammenfallen, so müssen Doppellinien entstehen, sobald angenommen werden darf, dass die Dielectricitätsconstante des Aethers gegenüber jener der Kugel entsprechend kleine Werthe besitzt.

Diese Annahme, welche wir unseren folgenden Betrachtungen zu Grunde legen wollen, ist in hohem Grade wahrscheinlich. Natriumlicht ist cohärent bis zu 50 000 Schwingungen, es muss daher ein Natriummolecül zu Beginn des Leuchtens einen Energievorrat besitzen, der wenigstens für ebenso viel Wellenlängen ausreicht. Unendlich grosse Kräfte in diesem Augenblicke anzunehmen, erscheint misslich; die Lichtentwicklung wäre rapid, man hätte einige sehr starke Wellen, aber

1) Ebert, Archives de Genève 25. p. 494. 1891.

2) Koláček, Wied. Ann. 32. p. 224. 1887.

nicht ein länger dauerndes Abklingen, wie dies die Cohärenz-erscheinungen fordern. Dieser Fall wäre eher vergleichbar einer akustischen Explosionswelle.

Ein tönender Körper mit verhältnissmässig grosser Dauer des Abklingens muss der Luft gegenüber eine grosse Masse besitzen, und in diesem Sinne stelle ich mir vor, und die Theorie bestätigt es, dass das langdauernde Abklingen des Lichtes dadurch bedingt ist, dass der Molecülmasse eine gegenüber dem Aether verhältnissmässig grosse Dielectricitätsconstante zukommt.

Ich habe schon in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> numerisch nachgewiesen, dass bei der hohen Frequenz der Lichtschwingungen die Ohm'schen Ströme selbst in der bestleitendsten Materie, wie Kupfer, klein bleiben gegen die Maxwell'schen Verschiebungsströme und dies bei mässigem Werthe der Dielectricitätsconstante. Um so mehr werden wir hier berechtigt sein, die Ohm'schen Leitungsströme zu vernachlässigen. Infolge dessen werden die Schwingungszahlen sich wenig ändern; das logarithmische Dekrement, dessen Ursprung in Verwandlung von Energie in Joule'sche Wärme und in Abgabe derselben nach aussen zu suchen ist, wird um diesen ersten Betrag zu klein ausfallen.

Setzen wir  $k = 0$ , so ergibt sich aus unseren Formeln

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{K}{K_0}} = \frac{1}{\vartheta},$$

wenn unter  $\vartheta$  das Verhältniss  $\sqrt{K_0/K}$  verstanden wird.

Hierdurch hat man statt ( $\alpha'$ ) und ( $\beta'$ ) die Formeln:

$$(\alpha') \quad \frac{\omega + x}{x + \omega + \omega^2 x} = \vartheta^3 \frac{1 + \omega_0}{1 + \omega_0 + \omega_0^2},$$

$$(\beta') \quad \frac{\omega + x}{3x + 3\omega + \omega^2 x} = \vartheta^2 \frac{1 + \omega_0}{3 + 3\omega_0 + \omega_0^2},$$

$$\omega_0 = \omega \vartheta; \quad x = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}}.$$

1) Koláček, Wied. Ann. 34. p. 673. 1888.

Die Gruppe  $n = 3$ .

Alle hier möglichen Fälle lassen sich in vier Abtheilungen zusammenfassen.<sup>1)</sup>

$$(\sigma) \quad \begin{cases} X = A \frac{\partial^3 f}{\partial y^3} + C \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} + H \frac{\partial^3 f}{\partial y \partial z^2} \\ Y = -A \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} - C \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + H' \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial z^2} \\ Z = 0 + 0 + H'' \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} \end{cases}$$

$$H + H' + H'' = 0.$$

$$(\eta) \quad \begin{cases} X = B \frac{\partial^3 f}{\partial z^3} + D \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial z} + J \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial z} \\ Y = 0 + 0 + J' \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} \\ Z = -B \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial z^2} - D \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + J'' \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} \end{cases}$$

$$J + J' + J'' = 0.$$

$$(\zeta) \quad \begin{cases} X = G \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} + 0 + 0 \\ Y = G' \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial z} + K \frac{\partial^3 f}{\partial z^3} + L \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial z} \\ Z = G'' \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} - K \frac{\partial^3 f}{\partial z^2 \partial y} - L \frac{\partial^3 f}{\partial y^3} \end{cases}$$

$$G + G' + G'' = 0.$$

$$(\vartheta) \quad \begin{cases} X = E \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial x} + F \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial z^2} \\ Y = -E \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} + M \frac{\partial^3 f}{\partial y \partial z^2} \\ Z = -F \frac{\partial^3 f}{\partial z \partial x^2} - M \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} \end{cases}$$

Die Gruppen  $(\eta)$  und  $(\zeta)$  kann man aus  $(\sigma)$  bekommen durch cyclische Vertauschung. Es sind daher nur  $(\sigma)$  und  $(\vartheta)$  unabhängig.

1) Auf das nähere Verfahren, wie ich zu diesem Classificationsverfahren kam, will ich hier nicht näher eingehen. Ich bemerke nur, dass mich der Gedanke leitete, es könnten sich auch hier die Schwingungen in zwei Gruppen theilen lassen, von der Beschaffenheit, dass in einer die radialen electrischen, in der anderen die radialen magnetischen Kraftcomponenten Null werden.

Die Abtheilung ( $\sigma$ ) kann man sich aus folgenden vier Unterabtheilungen entstanden denken:

$$\begin{aligned}
 (\sigma_1) \quad & \begin{cases} X = \frac{\partial^3 f}{\partial y^3} - 3 \frac{\partial^3 f}{\partial y \partial x^2} \\ Y = -\frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} + \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial x^2} \\ Z = 2 \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial x} \end{cases} \\
 (\sigma_2) \quad & \begin{cases} X = \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} - \frac{\partial^3 f}{\partial y \partial x^2} \\ Y = -\frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + 3 \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial x^2} \\ Z = -2 \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial x} \end{cases} \\
 (\sigma_4) \quad & \begin{cases} X = \frac{\partial^3 f}{\partial y^3} - \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} + \frac{\partial^3 f}{\partial y \partial x^2} \\ Y = -\frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} + \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial x^2} \\ Z = -2 \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial x} \end{cases} \\
 (\sigma_3) \quad & \begin{cases} X = \frac{\partial^3 f}{\partial y \partial x^2} \\ Y = -\frac{\partial^3 f}{\partial x \partial x^2} \\ Z = 0. \end{cases}
 \end{aligned}$$

Durch Multiplication dieser Unterabtheilungen mit  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_4$ ,  $\sigma_3$  und Addition erhält man unmittelbar die Abtheilung  $\sigma$ , wenn gesetzt wird

$$\begin{aligned}
 A &= \sigma_1 + \sigma_4, \quad C = \sigma_2 - \sigma_4, \quad H = -3\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_3, \\
 H' &= \sigma_1 + 3\sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_3, \quad H'' = 2\sigma_1 - 2\sigma_2 - 2\sigma_4.
 \end{aligned}$$

Die Bedingung  $H + H' + H'' = 0$  ist in der That erfüllt, daher sind  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$  immer so wählbar, dass aus den Unterabtheilungen  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$  die Oberabtheilung ( $\sigma$ ) entsteht durch Multiplication mit passenden Constanten und nachherige Addition. Diese Unterabtheilungen sollen zuerst untersucht werden.

Zuerst sei bemerkt, dass die Unterabtheilung ( $\sigma_2$ ) aus ( $\sigma_1$ ) entsteht, wenn  $x$  mit  $y$ , und  $X$  mit  $Y$  vertauscht wird und  $z, Z$  ungeändert bleibt. Sie geben daher dieselbe Reihe von Schwingzahlen.

Offenbar ist

$$\frac{\partial^3 f}{\partial x^3} = x(3P + Qx^2), \quad \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} = y(P + Qx^2),$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} = xyzQ \text{ etc. } \dots$$

Es ist daher in der Abtheilung  $(\sigma_1 \sigma_2)$

$$X = Qy(y^2 - 3z^2), \quad Y = Qx(z^2 - y^2), \quad Z = 2xyzQ.$$

Man sieht augenblicklich, dass die electrische Radialcomponente Null ist.

Die electrische Tangentialcomponente  $T_e = X \cos \lambda' + Y \cos \mu' + Z \cos \nu'$  ist offenbar das Product von  $Q$  in eine Function von  $x, y, z, \cos \lambda', \cos \mu', \cos \nu'$ , welch letztere Function beim Durchgange durch die Kugeloberfläche stetig ist. Die Stetigkeit von  $T_e$  reducirt sich daher auf die Stetigkeit von  $Q$ . Bildet man vermittels Gleichung (2) die Werthe  $\mu \partial L / \partial t, \dots$ , und mit ihnen den Werth von  $T_m$ , so findet man für denselben eine Formel der Form

$$\frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial Q}{\partial r} f_1(x, y, z, \cos \lambda' \dots) + \frac{1}{\mu} Q f_2(x, y, z, \cos \lambda' \dots)$$

Die magnetischen Permeabilitäten sind gleich, die Functionen  $f_1, f_2$  sind stetig; daher muss wegen Stetigkeit der magnetischen Tangentialcomponente  $T_m$  und wegen eben nachgewiesener Stetigkeit von  $Q$ , auch  $\partial Q / \partial r$  stetig sein für  $r = R$ .

Mit Hülfe des schon früher gefundenen Werthes von  $Q$  ergibt sich:

$$\frac{\partial Q}{\partial r} = (e^{-pr} - e^{pr}) \left( \frac{105}{r^5} + \frac{45p^2}{r^6} + \frac{p^4}{r^4} \right) + (e^{-pr} + e^{pr})$$

$$\left( \frac{p \cdot 105}{r^7} + \frac{10p^3}{r^5} \right)$$

Bei derselben Bezeichnung ergibt sich dann zur Bestimmung der Schwingungszahlen die Formel:

$$(\sigma_1 \sigma_2) \left\{ \begin{aligned} \frac{\omega^2(3x + 3\omega + x\omega^2)}{15x + 15\omega + 6\omega^2 x + \omega^3} &= \frac{\omega_0^2(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2)}{15 + 15\omega_0 + 6\omega_0^2 + \omega_0^3}; \\ x &= \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}}. \end{aligned} \right.$$

Wir wenden uns zur Besprechung von  $(\sigma_4)$ .

Es ist hier

$$X = 3Py + Qy(r^2 - 2x^2)$$

$$Y = 3Px + Qx(r^2 - 2y^2)$$

$$Z = -2Qxyz$$

$$\mu \frac{\partial L}{\partial t} = -xz \left( r \frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q \right)$$

$$\mu \frac{\partial M}{\partial t} = yz \left( r \frac{\partial Q}{\partial t} + 7Q \right)$$

$$\mu \frac{\partial N}{\partial t} = (x^2 - y^2) \left( r \frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q \right)$$

$T_*$  reducirt sich auf

$$(Qr^2 + 3P)(y \cos \lambda' - x \cos \mu'),$$

$T_m$  ist proportional mit

$$r \frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q.$$

Daher hat continuirlich zu sein:

$$1) \quad r \frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q, \quad 2) \quad Qr^2 + 3P.$$

Daraus findet man unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen die Schwingungsgleichung

$$(\sigma_4) \quad \frac{\omega^2(3x + 3\omega + \omega^2x)}{6x + 6\omega + 3\omega^2x + \omega^3} = \frac{\omega_0^2(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2)}{6 + 6\omega_0 + 3\omega_0^2 + \omega_0^3}.$$

Die dieser Lösung entsprechende Radialcomponente der magnetischen Kraft ist offenbar an allen Stellen Null.

*Unterabtheilung*  $\sigma_3$ . Hier ist:

$$X = y(P + z^2Q), \quad Y = -x(P + z^2Q), \quad Z = 0.$$

Die Continuität der electricischen Tangentialcomponente fordert weil sie an allen Stellen der Kugeloberfläche bestehen muss, die Continuität von

$$1) \quad P, \quad 2) \quad Q.$$

Die magnetischen Kräfte sind

$$\mu \frac{\partial L}{\partial t} = xz \left( 3Q + \frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} \right)$$

$$\mu \frac{\partial M}{\partial t} = yz \left( 3Q + \frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} \right)$$

$$\mu \frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} z^2(x^2 + y^2) - Q(r^2 + z^2) - 2P.$$

Bildet man den Ausdruck  $T_m$ , so fällt  $1/r \partial Q / \partial r$  nicht heraus, es hat daher wegen Continuität von  $T_m$  und wegen nothwendiger Continuität von  $P$  und  $Q$  auch noch continuirlich zu sein

$$\frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial r}.$$

Es sind daher 3 Bedingungen zu erfüllen, und weil es nur eine Constante  $A$  zu eliminiren gibt, besteht ein Widerspruch, der zu dem Schlusse führt, dass die Lösung  $\sigma_3$  unmöglich ist.

Wir wenden uns noch zur Besprechung der Abtheilung  $\vartheta$ , oder der Gruppe mit den Constanten  $EFM$ .

Hier ist

$$X = x[P(E + F) + Q(Ey^2 + Fz^2)]$$

$$Y = y[P(M - E) + Q(Mz^2 - Ex^2)]$$

$$Z = -z[P(F + M) + Q(My^2 + Fx^2)]$$

Die Radialcomponente der electrischen Kraft ist Null für  $E = -F = M$ . Die Tangentialcomponente derselben fordert dann Stetigkeit von  $Q$ .

Da in den Ausdrücken  $XYZ$  die Grösse  $P$  entfällt, muss  $\mu \partial L / \partial t$  zurückführbar sein auf die Form

$$\frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} f_1(x, y, z, \cos \lambda' \dots) + Q f_2(x, y, z, \cos \lambda).$$

Die Continuität von  $T_m$  fordert daher Continuität von  $\partial Q / \partial r$ . Die Schwingungsgleichung ist offenbar dieselbe wie bei  $(\sigma_1 \sigma_2)$ . Die magnetische Radialcomponente ist Null, wenn zwischen den drei verfügbaren Constanten  $E, F, M$  die Relation besteht  $F = M + E$ .

$M$  und  $E$  sind willkürlich. Setzt man  $M = 0, F = E = 1$ , so folgt

$$X = x[2P + Q(y^2 + z^2)], \quad Y = -y(P + Qx^2),$$

$$Z = -z(P + Qx^2),$$

$$\mu \frac{\partial L}{\partial t} = 0; \quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = xz \left( r \frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q \right);$$

$$\mu \frac{\partial N}{\partial t} = -xy \left( r \frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q \right).$$

Die Continuität von  $T_m$  fordert jene von  $r \partial Q / \partial r + 7Q$ . Die Continuität von  $T_e = x \cos \lambda' (3P + Qr^2)$  fordert Continuität von  $3P + Qr^2$ . Daher ist diese Lösung bezüglich der Schwingungszahlen identisch mit der Lösung  $\sigma_4$ .



Würde man setzen  $E = 0$ ,  $F = M = 1$ , so erhielte man dieselbe Lösung. Es gibt daher in der Abtheilung  $\mathcal{P}$  mit den 3 Constanten  $EFM$  keine weitere Lösung mehr.

Wir sehen daher, dass es in der Gruppe  $n = 3$  wieder nur zwei verschiedene Schwingungsgleichungen geben kann, und zwar  $(\sigma_4)$  und  $(\sigma_1 \sigma_2)$ . Sie fallen wieder zusammen für  $K_0 = 0$ , und ergeben Doppellinien für den Fall, dass  $K_0$  gegen  $K$  sehr klein angenommen werden darf.

Vernachlässigt man hier wieder den Ohm'schen Leitungsstrom, so hat man es mit zwei Schwingungsgleichungen zu thun:

$$\begin{aligned}
 (\sigma_4) \quad & \frac{3x + 3\omega + \omega^2 x}{6x + 6\omega + 3\omega^2 x + \omega^3} = \mathcal{P}^2 \frac{3 + 3\omega_0 + \omega_0^2}{6 + 6\omega_0 + 3\omega_0^2 + \omega_0^3} \\
 (\sigma_1 \sigma_2) \quad & \frac{3x + 3\omega + \omega^2 x}{15x + 15\omega + 6\omega^2 x + \omega^3} = \mathcal{P}^2 \frac{3 + 3\omega_0 + \omega_0^2}{15 + 15\omega_0 + 6\omega_0^2 + \omega_0^3} \\
 & \omega_0 = \omega \mathcal{P} : \quad x = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}}.
 \end{aligned}$$

## II. Theil.

Nähere Discussion des Falles  $n = 2$ .

Vermittels der Substitution  $x + \omega = y$  erhält man statt der Formeln  $(\alpha')$  und  $(\beta')$  die gemeinschaftliche Gleichung:

$$(I) \quad \frac{y}{y(m + \omega^2) - \omega^3} = \frac{\mathcal{P}^2(1 + \omega_0)}{m(1 + \omega_0) + \omega_0^2}.$$

Dem Falle  $(\alpha')$  entspricht  $m = 1$ , jenem  $(\beta')$   $m = 3$ . Aus (I) ergibt sich nach einigen Transformationen:

$$(II) \quad \left\{ \begin{aligned} -e^{2\omega} \cdot \frac{1 + \mathcal{P}}{1 - \mathcal{P}} &= 1 + \frac{2m\mathcal{P}(1 + \omega_0)^2}{\omega_0^3 + \omega_0^2(1 - \mathcal{P})m + \omega_0(1 - \mathcal{P})^2 m - \mathcal{P}(1 - \mathcal{P})m} \\ &= 1 + 2m\mathcal{P}f(\omega_0). \end{aligned} \right.$$

Eine zweite Form der Gleichung (II) ist:

$$(III) \quad -e^{2\omega} \cdot \frac{1 + \mathcal{P}}{1 - \mathcal{P}} = \frac{Z}{N} = \frac{F(\omega_0) + \mathcal{P}\Psi(\omega_0)}{F(\omega_0) - \mathcal{P}\Psi(\omega_0)}.$$

Dabei ist:

$$(IIIa) \quad \begin{cases} F(\omega_0) = \omega_0^3 + \omega_0^2 m + \omega_0 m(1 + \mathcal{P}^2) + m\mathcal{P}^2 \\ \Psi(\omega_0) = m(1 + \omega_0)^2. \end{cases}$$

Die Gleichung (II) oder (III) ist nach  $\omega$  aufzulösen, und ergibt die zusammengehörigen Schwingungszahlen  $\nu'/2\pi$  und die logarithmischen Dekremente  $\nu'$  mittels der Formeln:

$$(IV) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega = \eta + i\varepsilon = (-v' + i v'') \sqrt{\mu K} \cdot R = (-v' + i v'') \frac{R}{\vartheta V}; \\ V = \text{Weber'sche Zahl } 3 \cdot 10^{10}. \end{array} \right.$$

Die allgemeine Discussion des Ganges der Schwingungszahlen und der zugehörigen Dekremente an der Hand der Formeln (II) oder (III) ist schwierig; sie gelingt indess in den charakteristischen Hauptzügen, falls  $\vartheta$  als sehr klein vorausgesetzt wird. Diese Annahme wird deshalb den folgenden Untersuchungen zu Grunde gelegt. Von Interesse sind folgende Fälle  $\alpha, \beta, \gamma$ .

$\alpha$ ) Es sei der Modulus von  $\omega$ , d. h.  $\varepsilon$  und  $\eta$  endlich und daher der Modulus von  $\omega \vartheta = \omega_0$  eine sehr kleine Zahl.

Durch Auflösung der Gleichung (I) nach  $y$  erhält man für dasselbe eine Formel der Form  $y = \vartheta^2 \cdot \sigma(\omega)$ , wobei  $\sigma(\omega)$  endlich ist, wenn dies von  $\omega$  gilt. Daraus folgt, dass man Gleichung (I) befriedigen kann durch die Supposition

$$\omega = \bar{\omega} + \Delta \omega,$$

wenn  $\bar{\omega}$  eine Wurzel der Gleichung

$$y = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}} + \omega = 0$$

bedeutet.

Nach dem bekannten Näherungsverfahren ergibt sich dann aus (I)

$$(V) \quad \Delta \omega = - \frac{\vartheta^2 \bar{\omega} (1 + \bar{\omega} \vartheta)}{m(1 + \bar{\omega} \vartheta) + \omega^2 \vartheta^2}.$$

Die Grösse  $\bar{\omega} = i\varepsilon$  ist stets imaginär, weil  $\varepsilon$  die Wurzel der Gleichung  $\operatorname{tg} \varepsilon = \varepsilon$  bedeutet. Durch Trennung des Imaginären und Reellen erhält man daher aus (V), für  $\varepsilon \vartheta$  gesetzt  $\varepsilon_0$  (was erlaubt ist, da sich die Wurzeln der Gleichung (I) und jener  $y = 0$  nur um Grössen höherer Ordnung unterscheiden):

$$(VI) \quad \Delta \varepsilon = - \frac{\vartheta \varepsilon_0 (m - \varepsilon_0^2 + m \varepsilon_0^2)}{(m - \varepsilon_0^2)^2 + m^2 \varepsilon_0^2} = \varepsilon - \bar{\varepsilon}$$

$$(VII) \quad \Delta \eta = - \frac{\vartheta \varepsilon_0^4}{(m - \varepsilon_0^2)^2 + m^2 \varepsilon_0^2} = \eta - \bar{\eta}$$

Weil  $\bar{\eta} = 0$  ist, so ist das logarithmische Decrement der Schwingungen, oder besser die Maasszahl desselben gegeben durch:

$$(VIIa) \quad (-\eta) = \frac{\vartheta \varepsilon_0^4}{(m - \varepsilon_0^2)^2 + m^2 \varepsilon_0^2}.$$

Man bemerkt sofort, dass  $(-\eta_3)$ , welches dem  $m = 3$  entspricht, stets kleiner ist als das zu  $m = 1$  zugehörige  $(-\eta_1)$ .

Ebenso zeigt sich vermöge der Gleichung (VI), dass für sehr kleine  $\varepsilon_0$  die Maasszahl der Schwingungszahl, nämlich  $\varepsilon$ , kleiner bleibt als das zugehörige  $\bar{\varepsilon}$ , und dass dieser Unterschied mit wachsendem  $\varepsilon$  wächst, und zwar bleibt  $\varepsilon_3$ , welchem  $m = 3$  entspricht, gegen  $\bar{\varepsilon}$  weniger zurück als  $\varepsilon_1$ . ( $m = 1$ ). Trägt man auf der Abscissenaxe die Ordnungszahlen der Wurzeln der Gleichung  $\bar{\varepsilon} = \operatorname{tg} \bar{\varepsilon}$  auf, und errichtet über ihnen als Ordinaten die Werthe der Wurzeln, so erhält man eine anfangs convex ansteigende, später in eine gerade Linie übergehende Curve, die Schwingungszahlencurve der Gleichung  $\bar{\varepsilon} = \operatorname{tg} \bar{\varepsilon}$ . Aus dem eben Gesagten folgt daher, dass die entsprechenden Curven für  $m = 1$  und  $m = 3$  unterhalb dieser Curve verbleiben, und anfangs ihren Lauf verfolgen müssen (vgl. Fig. 2). Dass die Curve 1 unter Curve 3 liegt, zeigt sich auch, wenn man den Ausdruck für die Schwingungsdifferenz bildet.

Man erhält nämlich aus VI, je nachdem  $m = 1$  oder  $m = 3$  gesetzt wird:

$$(VIII) \quad \varepsilon_3 - \varepsilon_1 = \frac{2 \vartheta \varepsilon_0 (3 + 2 \varepsilon_0^2 - \varepsilon_0^6)}{(1 - \varepsilon_0^2 + \varepsilon_0^4)(9 + 3 \varepsilon_0^2 + \varepsilon_0^4)}.$$

Man ersieht hieraus, dass die Schwingungsdifferenz für sehr kleine  $\varepsilon_0$ , d. h. endliche  $\varepsilon$ , wächst und zwar derart, dass  $(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)/\varepsilon$ , d. h. die Differenz der Schwingungszahlen, dividirt durch die Schwingungszahl, constant bleibt und gleich ist der Grösse  $2 \vartheta^2/3$ .

$\beta$ ) Endliche oder unendlich grosse  $\varepsilon_0$ .

Mit Ausnahme des Gebietes, wo  $1 + 2 m \vartheta f(\omega_0)$  nahe der Null gelegen ist, und das erst im Abschnitt  $\gamma$  untersucht werden soll, ist für alle endlichen oder unendlich grossen  $\varepsilon_0$  die Grösse  $f(\omega_0)$  (Gl. II) endlich, daher  $2 m \vartheta f(\omega_0)$  unendlich klein gegen 1. Aus (II) folgt dann, wenn angenähert für  $1 + \vartheta/1 - \vartheta$  geschrieben wird  $e^{2\vartheta}$ , und wenn unter  $k$  eine ganze Zahl verstanden wird:

$$e^{2(\eta + i\varepsilon + \vartheta) - (2k+1)\pi i} = 1 + 2 m \vartheta f(\omega_0),$$

oder

$$2(\eta + i\varepsilon + \vartheta) - (2k+1)\pi i = \log(1 + 2 m \vartheta f(\omega_0)) = 2 m \vartheta f(\omega_0).$$

Daher

$$\eta + \vartheta = \vartheta m \text{ Reell. Theil von } f(\omega_0)$$

$$\varepsilon = (2k + 1) \frac{\pi}{2} + m \vartheta \text{ Imag. Theil von } f(\omega_0),$$

wobei

$$f(\omega_0) = \frac{(1 + \omega_0)^2}{\omega_0^3 + \omega_0^2 m (1 - \vartheta) + \omega_0 m (1 - \vartheta)^2 - m \vartheta (1 - \vartheta)}.$$

Man ersieht hieraus, dass  $\eta$  eine Grösse von der Ordnung  $\vartheta$  ist, und dass infolgedessen im Ausdruck für  $f(\omega_0)$  bis auf Grössen höherer Ordnung für  $\omega_0 \dots i \varepsilon_0$  geschrieben werden darf. Nach Ausführung der Rechnung erhält man, in erster Näherung im Ausdrucke für  $f(\omega_0)$  die  $\vartheta$  weglassend:

$$(IX) \quad \varepsilon = (2k + 1) \frac{\pi}{2} - m \vartheta \cdot \frac{\varepsilon_0^4 + (m - 1) \varepsilon_0^2 + m}{\varepsilon_0 [(m - \varepsilon_0^2)^2 + m^2 \varepsilon_0^2]}$$

$$(X) \quad \eta = - \frac{\vartheta \varepsilon_0^4}{m^2 \varepsilon_0^2 + (m - \varepsilon_0^2)^2}.$$

Diese Formeln zeigen, dass das logarithmische Decrement für  $m = 3$ , d. h.  $(-\eta_3)$  wieder kleiner ist, als  $(-\eta_1)$ , dass jedoch beide für  $\varepsilon_0 = \infty$  untereinander und der Grösse  $\vartheta$  gleich werden.

Für sehr grosse  $\varepsilon_0$  hat man

$$\varepsilon = (2k + 1) \frac{\pi}{2} - \frac{m \vartheta}{\varepsilon_0} = (2k + 1) \frac{\pi}{2} - \frac{m}{\varepsilon}.$$

Die Curve der Schwingungszahlen weicht hier wieder wenig ab von der Geraden  $\varepsilon = (2k + 1) \pi / 2$  und verläuft unterhalb derselben; sie ist eine Hyperbel, die sich an die Gerade asymptotisch anlegt.

Jedoch liegt hier die Curve  $m = 1$  über der Curve  $m = 3$ , sodass die Schwingungsdifferenz  $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$  positiv ist.

Bildet man mit Hülfe von (IX), daselbst  $m = 1$  und  $m = 3$  einführend, den Ausdruck für  $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ , so ergibt sich hierfür wieder der Ausdruck VIII.

Setzt man hierin  $\varepsilon_0$  sehr gross voraus, so folgt

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_3 = \frac{2}{\varepsilon}.$$

Die Schwingungsdifferenz nimmt daher in diesem Gebiete sehr grosser  $\varepsilon_0$  ab, wenn man zu grösseren Schwingungszahlen aufsteigt, ganz im Gegensatz zu den Gebieten, wo  $\varepsilon_0$  unendlich klein und  $\varepsilon$  endlich ist.

$\gamma)$  Das Gebiet, wo  $1 + 2m\vartheta f(\omega_0)$  sehr klein wird, ist durch eine singuläre ausgezeichnete Wurzel der Gl. (II) oder (III) charakterisirt, welcher eine ausserordentlich grosse Bedeutung zukommt. Die cubische Gleichung  $Z = 0$  oder

$$\omega_0^3 + \omega_0^2 m(1 + \vartheta) + \omega_0 m(1 + \vartheta)^2 + m\vartheta(1 + \vartheta) = 0$$

hat neben einer realen Wurzel noch zwei complexe  $-a' + ib'$  und  $-a' - ib'$ , wo  $a'$  wesentlich positiv und endlich ist, wenn  $\vartheta$  eine kleine Zahl ist. Von den beiden letzteren Wurzeln kommt hier nur jene in Betracht, deren Factor im imaginären Theile positiv ist und zwar deshalb, weil dieser Factor ein Maass der positiven Schwingungszahl sein soll; es sei dies die Wurzel  $-a' + ib'$ .

Setzt man  $\omega_0 = -a' + ib'$  in (III) ein, so wird die rechte Seite *genau* Null, die linke ist aber eine ausserordentlich kleine Zahl der Ordnung  $\vartheta \cdot e^{-2a'/\vartheta}$ .

Denn der Nenner  $N$  wird infolge dieser Substitution übergehen in  $-2\vartheta\Psi(\omega_0) = -2\vartheta m(1 - a' + ib')^2$ .

Es folgt hieraus, dass eine ausgezeichnete Wurzel  $-a + ib$  der Gl. (III), existiren muss, die sich von  $-a' + ib'$ , der Wurzel von  $Z = 0$  oder  $1 + 2m\vartheta f(\omega_0) = 0$ , nur um eine unendlich kleine Grösse der Ordnung  $\vartheta \cdot e^{-2a'/\vartheta}$  unterscheiden kann.<sup>1)</sup>

1) Der Beweis für die Existenz dieser Wurzel lässt sich in dieser Weise führen. Durch die Substitution

$$\omega = -\frac{a'}{\vartheta} + i\frac{b'}{\vartheta} + \xi$$

gewinnt die aufzulösende Gleichung (II) die Form:

$$F_1(\xi) + \frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta} e^{-\frac{2a'}{\vartheta}} \cdot e^{\frac{2ib'}{\vartheta}} \cdot e^{2\xi} = \Phi(\xi) = 0.$$

Dabei ist  $F_1(\xi)$  wieder eine rational gebrochene Function von  $\xi$ , die offenbar für  $\xi = 0$  den Werth Null annimmt. Wir führen ein:

$$\frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta} \cdot e^{-\frac{2a'}{\vartheta}} \cdot e^{\frac{2ib'}{\vartheta}} = q,$$

wobei  $q$  eine complexe Zahl mit ausserordentlich kleinem Modulus bedeutet. Statt  $\Phi(\xi)$  lässt sich schreiben

$$\Phi(\xi) = q + \frac{\xi}{1} \Phi'(q) + \dots + \frac{\xi^n}{n!} \Phi^{(n)}(q) + \frac{\xi^{n+1}}{(n+1)!} R(\xi),$$

wobei  $R$  den Rest der Reihe bedeutet.

Diese ausgezeichnete Wurzel ertheilt dem Verlaufe der Wurzeln der Gleichung (II) oder (III) einen eigenthümlichen Gang; weit weg von diesem Gebiete unterscheiden sich dieselben, wie vordem nachgewiesen wurde, nur um Grössen der Ordnung  $\vartheta$  von den Wurzeln der Gleichung  $\varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon$ , deren Curve der Schwingungszahlen eine gerade Linie ist. In der Nähe dieser singulären Wurzel wird der Unterschied ein endlicher. Es lässt sich dies folgendermaassen beweisen.

Wir setzen

$$Z = F(\omega_0) + i\Psi(\omega_0) = P + iQ, \quad \Psi(\omega_0) = p + iq.$$

Dabei sind  $P, Q, p, q$  reale Functionen von  $\varepsilon$  und  $\eta$ .

Es folgt dann aus (III):

$$e^{2(\eta + i\varepsilon)} = \frac{\vartheta - 1}{\vartheta + 1} \cdot \frac{P + iQ}{P - 2p\vartheta + i(Q - 2q\vartheta)}$$

und daraus

$$(XI) \quad \operatorname{tg} 2\varepsilon = \frac{2\vartheta(Pq - Qp)}{P^2 + Q^2 - 2\vartheta(Pq + Qp)};$$

$$(XII) \quad e^{4\eta} \cdot \left( \frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta} \right)^2 = \frac{P^2 + Q^2}{(P - 2p\vartheta)^2 + (Q - 2q\vartheta)^2}.$$

In grösserer Entfernung vom ausgezeichneten Werthe ist  $P$  und  $Q$  endlich, daher  $\operatorname{tg} 2\varepsilon$  eine Grösse der Ordnung  $\vartheta$ . Die Werthe des  $2\varepsilon$  unterscheiden sich daher wenig von einem ganzen Vielfachen von  $\pi$ , der Werth des  $\varepsilon$  in Uebereinstimmung mit den vorhergehenden Erörterungen unendlich wenig von  $(2k + 1)\pi/2$ . Im singulären Punkte ist bis auf Grösse der Ordnung  $\vartheta e^{-2\alpha/\vartheta}$ ,  $P = 0$ ,  $Q = 0$ , daher an derselben Stelle die Grösse

$$\operatorname{tg} 2\varepsilon = - \frac{Pq - Qp}{Pp + Qq}$$

unter allen Umständen endlich.

Wir substituiren nun  $\xi = a_1 q + a_2 q^2 + \dots + a_n q^n$  in  $\Phi(\xi)$ , und bestimmen die  $n$ -Coefficienten derart, dass alle Potenzen von  $q$  bis zur  $n$ ten ausfallen. Es verbleibt dann  $\Phi(\xi) = q^{n+1}A + q^{n+2}B + \dots$ , wobei  $A, B \dots$  endliche Grössen sind. Es bedeutet dies, dass sich ein Rechenverfahren angeben lässt, vermittels dessen der Modulus von  $\Phi(\xi)$  beliebig klein gemacht werden kann, da ja  $q$  unendlich klein ist, und  $n$  eine beliebig wählbare ganze Zahl vorstellt. Ganz in diesem Sinne beweist man auch in der Theorie der algebraischen Gleichungen nicht, dass es eine Wurzel gibt, welche das Polynom Null macht, sondern dass sich zu einem Werthe, welcher den Modul zu einem nothwendig vorhandenen Minimum macht, immer ein Werth angeben lässt, welcher ihn noch kleiner macht.

Zur Bestimmung von  $\varepsilon$  kann man folgendes graphische Verfahren einschlagen. Man löse Gleichung (XII) nach  $\eta$  auf, dieses substituirt man in  $P, Q, p, q$  und berechne aus (XI)  $\operatorname{tg} \varepsilon$ .

Dann erhält man zur Bestimmung von  $\varepsilon$  die Gleichung:

$$(XIII) \quad \operatorname{tg} \varepsilon = \Omega(\varepsilon).$$

Die Werthe des  $\varepsilon$ , welche der Gleichung (XIII) genügen, sind offenbar die Abscissen  $\varepsilon$  der Durchschnittspunkte der Curven  $y = \operatorname{tg} \varepsilon$  und  $y = \Omega(\varepsilon)$ .

Zufolge dem früher Gesagten kann sich in Gebieten, welche dem singulären Punkte nicht sehr nahe liegen, die Curve  $y = \Omega(\varepsilon)$  nur um Grössen der Ordnung  $\mathcal{A}$  von der geraden Linie  $y = \varepsilon$  unterscheiden, und dies gilt bis in Gebiete hinein, wo  $\varepsilon_0$  endlich, daher  $\varepsilon$  unendlich gross wird. Im singulären Punkte, wo  $\varepsilon_0$  bis auf Grössen höherer Ordnung den Werth  $\sqrt{3}/2$  erreicht, wie später nachgewiesen werden wird, ist  $\operatorname{tg} 2\varepsilon$ , daher auch  $\operatorname{tg} \varepsilon$  endlich und die Curve  $y = \Omega(\varepsilon)$ , welche sich bis daher entlang der Geraden  $y = \varepsilon$  von der Axe  $y = 0$  um unendlich grosse Ordinaten entfernt hatte, nähert sich dieser Axe bis auf endliche Strecken, ihre Ordinate sinkt von einem nothwendig vorhandenen sehr grossen Maximum bis zu einem im singulären Punkte vorhandenen Minimum herab, um von da ab wieder zur Leitcurve  $y = \varepsilon$  anzusteigen.

Versinnlicht man sich All das Gesagte graphisch, so findet man, dass auf dem fallenden Zweige der Curve die Abscissen der Durchschnittspunkte von  $\Omega(\varepsilon)$  mit den einzelnen Zweigen der Tangentencurve, daher auch die Schwingungszahlen immer mehr und mehr zusammenrücken, sodass die Differenz der Schwingungszahlen zweier aufeinander folgender Spectrallinien, welche bis daher sich wenig von  $\pi$  unterschied, immerfort kleiner und schliesslich um Endliches kleiner wird, als  $\pi$ . Nach Durchgang durch den singulären Punkt rücken die Schwingungszahlen auseinander und ihre Differenz wird schliesslich wieder  $\pi$ . Construiert man nun über der Abscissenaxe der Ordnungszahlen die Curve der Schwingungszahlen, so wird man finden, dass entsprechend dem fallenden Zweige von  $\Omega(\varepsilon)$  die Curve der Schwingungszahlen immer weniger und weniger steigt und zwar bis zu einem Punkte, wo ihre Neigung zur Abscissenaxe ein Minimum wird, um von da ab wieder stärker zu steigen,

bis schliesslich die Steigung wieder constant wird. Wir werden zeigen, dass für kleine  $\vartheta$  die Curve im besagten Minimum sogar horizontal wird und werden allsogleich nachweisen, dass es im Gegensatze zu den empirischen Curven der Schwingungszahlen, welche nur durch wenige Punkte gelegt werden können und deshalb einen Zweifel an der Eindeutigkeit derselben offen lassen, eine *einzige theoretische Curve* der Schwingungszahlen gibt. Wir präcisiren diesen Ausspruch folgendermaassen: Ordnen wir einer bestimmten Schwingungszahl die übrigens beliebig grosse Ordnungszahl  $k$  zu, und den folgenden, bez. vorangehenden Schwingungszahlen die ganzen Zahlen  $k \pm 1$ ,  $k \pm 2 \dots$ , so gibt es eine *einzige theoretische Curve*  $z = \varphi(k)$ , welche die Eigenschaft besitzt, dass wenn für die continuirlich veränderliche Grösse  $k$  ganze Zahlen gesetzt werden, ihre Ordinaten die Schwingungszahlen ergeben.

Die Neigung dieser Curve erreicht in einem bestimmten Punkte ein Minimum und zwar ein derartiges, dass die Richtungstangente ebendasselbst bis auf Grössen der Ordnung  $e^{-2a/\vartheta}$  der Null gleich wird. Weil, wie später gezeigt werden wird,  $2a$  entsprechend den Fällen  $m=1$  und  $m=3$  gleich ist 1 oder 3, so wird auch für mässig kleine  $\vartheta$  die theoretische Curve der Schwingungszahlen in diesem Minimum horizontal werden. Der weiteren Untersuchung schicken wir die Discussion des Werthes

$$Y = \frac{2m\vartheta f'(\omega_0)}{1 + 2m\vartheta f(\omega_0)}$$

voraus. Es ist:

$$1 + 2m\vartheta f'(\omega_0) = \frac{F(\omega_0) + \vartheta \Psi'(\omega_0)}{F(\omega_0) - \vartheta \Psi'(\omega_0)} = \frac{Z}{N}.$$

Daraus folgt:

$$Y = \frac{dZ}{d\omega_0} \cdot \frac{1}{Z} - \frac{dN}{d\omega_0} \cdot \frac{1}{N} = \frac{2\vartheta[F \cdot \Psi'' - \Psi' \cdot F']}{(F + \vartheta \Psi)(F - \vartheta \Psi')}.$$

Im singulären Punkte  $\omega_0 = -a + ib$  ist

$$(F + \vartheta \Psi) = -\frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta} (F - \vartheta \Psi) e^{-\frac{2a}{\vartheta} + \frac{2bi}{\vartheta}},$$

sodass an passender Stelle für  $F$  geschrieben werden kann  $-\vartheta \Psi$ . Zufolge dieser Festsetzung ist

$$Y = \frac{F' + \vartheta \Psi'}{2\vartheta \Psi} \cdot \frac{1 - \vartheta}{1 + \vartheta} \cdot e^{\frac{2a}{\vartheta} - \frac{2bi}{\vartheta}}.$$



Daraus folgt, weil

$$F' + \vartheta \Psi' = \frac{dZ}{d\omega_0}$$

ebenso wie  $\Psi$  endlich bleibt für  $\omega_0 = -a + ib$ , dass

$$\frac{2m\vartheta^2 f'(\omega_0)}{1 + 2m\vartheta f(\omega_0)}$$

im singulären Punkte unendlich gross wird, wie  $e^{2a/\vartheta}$ .

Um zuvörderst die Existenz der theoretischen Schwingungszahlencurve nachzuweisen, verfahren wir folgendermaassen. Wir wollen unter  $k$  eine beliebige positive oder negative Zahl verstehen, und untersuchen die Eigenschaften der Umkehrfunction  $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$ , welche sich aus der Relation

$$(XIII) \quad e^{2\omega - (2k+1)\pi i} = \frac{1 - \vartheta}{1 + \vartheta} \cdot (1 + 2m\vartheta f(\omega_0))$$

herleiten lässt.

Durch Differentiation nach  $k$  bekommen wir

$$(XIV) \quad \frac{d\omega}{dk} = \frac{\pi i}{1 - \frac{m\vartheta^2 f'(\omega_0)}{1 + 2m\vartheta f(\omega_0)}}.$$

Die rechte Seite ist eine rationale gebrochene algebraische Function; daher ist  $d\omega/dk$  eine eindeutige Function  $\psi(\omega)$  von  $\omega$ .

Wir setzen nun für  $k$  irgend einen beliebigen realen Werth und lösen die Gleichung (XIII) nach  $\omega$  auf. Die unendliche Reihe der Wurzeln, welche zu diesem  $k$  gehören, sei  $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_m, \omega_n \dots$ . Wir wählen eine beliebige  $\omega_m$  heraus; der zugehörige Werth des  $d\omega/dk$  ist offenbar  $\psi(\omega_m)$  und gestattet eindeutig die Berechnung des zu  $k + dk$  gehörigen Werthes  $\omega_m + d\omega_m$ . So fortfahrend bekommen wir *einen* Zweig der vieldeutigen Function  $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$ .

Da nun demselben Ausgangswerthe des  $k$  eine andere Wurzel  $\omega_n$  als Ausgangswerth zugeordnet werden kann, so erhalten wir im allgemeinen unendlich viele Umkehrfunctionen  $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$  der Gleichung (XIII).

Wir werden jedoch nachweisen, dass sie alle congruent sind, und durch passende Veränderung des  $k$  um eine ganze Zahl zur Coincidenz gebracht werden können.

Zu diesem Zwecke fixiren wir den Lauf *zweier* beliebiger Zweige  $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$  und zwar des  $m$ ten und  $n$ ten.

Wir untersuchen zuerst den Werth des  $\omega$  im  $n$ ten Zweige, jedoch im Argumente  $k'$ , welches von dem Ausgangsargument  $k$  um eine ganze Zahl  $k' - k$  verschieden ist.

Offenbar bekommt man aus der Gleichung (XIII), in welcher für  $k \dots k'$  geschrieben wurde, *dieselbe* Reihe der Wurzeln, welche dem Ausgangswerthe  $k$  entsprach. Es wird daher auf dem  $n$ ten Zweige, allerdings für ein um eine ganze Zahl  $k' - k$  verschiedenes Argument  $k'$  sicherlich einer der Ausgangswerthe des  $\omega$  anzutreffen sein, welcher bei dem ursprünglichen  $k$  irgend einem anderen  $m$ ten Zweige zugeordnet wurde. Da nun die Fortsetzung der  $\omega$ -Curve durch die Function  $\psi(\omega)$  immer in eindeutiger Weise erfolgen muss und durch den jeweiligen Werth des  $\omega$  bestimmt ist, so folgt daraus, dass der  $n$ te Zweig mit einem anderen  $m$ ten Zweige vollständig congruent ist, oder mit anderen Worten, dass in einem  $n$ ten Zweige dieselben Werthe der  $\omega$  aufeinander folgen, wie im  $m$ ten, nur mit dem Unterschiede, dass die *gleichen*  $\omega$  zugehörigen Argumente sich um dieselbe ganze Zahl unterscheiden.

Wählen wir daher ein bestimmtes  $k$ , so lassen sich die Umkehrfunctionen der Gleichung (XIII) schreiben in der Form

$$\omega = \varphi(k + n) + i\chi(k + n),$$

wobei  $n$  eine beliebige ganze Zahl bedeutet.

Die unendliche Vieldeutigkeit der sonst congruenten Umkehrfunctionen hat einen formell analytischen Grund. Wir hatten nämlich *denselben* Ausgangswerth des  $k$  *verschiedenen* Wurzeln der Gleichung (XIII) zugeordnet, oder mit anderen Worten, wir hatten *identischen*  $\omega$ -Werthen in den verschiedenen Zweigen der Umkehrfunctionen verschiedene, allerdings nur um ganze Zahlen differirende  $k$ -Werthe zugeschrieben.

Vom physikalisch-sachlichen Standpunkte aus sagen alle Umkehrfunctionen ein und dasselbe aus. Ihrer Congruenz wegen ist in allen Zweigen das zu einem bestimmten  $\omega$  gehörende Argument  $k + n$  vollkommen identisch. Daher besagen diese Umkehrfunctionen, dass, wenn man einem bestimmten  $\omega$  ein bestimmtes Argument  $k' = k + n$  willkürlich zuordnet, sich eine und nur eine Function dieses Argumentes angeben lässt, welche die Reihe der Wurzeln der Gleichung (II) angiebt, wenn man das Argument  $k'$  die aufeinander ganzen Zahlen annehmen

lässt. In der That geht (XIII) in (II) über, wenn unter  $k$ , daher auch unter  $k' - n$ , oder  $k'$  eine ganze Zahl verstanden wird.

Durch Trennung des Imaginären und Reellen finden wir, kürzshalber statt  $k'$   $k$  schreibend:

$$\varepsilon = \varphi(k) \quad \eta = \chi(k),$$

und damit den Satz:

Ordnet man einer Schwingungszahl irgend eine ganze Zahl als Ordnungszahl zu, so existirt eine einzige Curve der Schwingungszahlen mit dem continuirlich veränderlichen Argument  $k$  von der Eigenschaft, dass sie für ganzzahlige Argumente  $k \pm 1$ ,  $k \pm 2$  etc. die betreffenden Schwingungszahlen ergiebt. Genau derselbe Ausspruch gilt von der Curve der logarithmischen Decremente.

Im singulären Punkte ist laut (XIV) und vermöge der Eigenschaft der Grösse  $Y \dots d\omega/dk$  der Null gleich bis auf Grössen der Ordnung  $e^{-2a/\vartheta}$ , und dasselbe gilt von  $d\varepsilon/dk$  und  $d\eta/dk$ .

Damit sind unsere früheren Aussprüche gerechtfertigt.

Zur näherungsweisen Bestimmung der singulären Elemente  $\omega \vartheta = \omega_0 = -a + ib$  dient die Gleichung:

$$Z = \omega_0^3 + m\omega_0^2(1 + \vartheta) + m\omega_0(1 + \vartheta)^2 + m\vartheta(1 - \vartheta) = 0.$$

Setzt man  $\omega_0 = (1 + \vartheta)\sigma_0$ , so hat man einfacher

$$\sigma_0^3 + m\sigma_0^2 + m\sigma_0 + \frac{m\vartheta}{(1 + \vartheta)^2} = 0.$$

Mit einer für die folgenden Zwecke ausreichenden Genauigkeit (bis auf Grössen  $\vartheta^2$ ) kann man setzen:

$$\sigma_0 = -\frac{m}{2} + \frac{i\sqrt{3}}{2} + \vartheta \cdot \varrho,$$

wobei

$$\varrho = \frac{2}{(1 + \vartheta)^2} \cdot \frac{4 - m - i\sqrt{3}}{(4 - m)^2 + 3}.$$

Daraus folgt:

$$-a + ib = (1 + \vartheta) \left( -\frac{m}{2} + \frac{i\sqrt{3}}{2} \right) + \frac{2\vartheta}{1 + \vartheta} \frac{4 - m - i\sqrt{3}}{(4 - m)^2 + 3},$$

oder entsprechend den Fällen  $m = 1$ ,  $m = 3$ ;

$$a_1 = (1 + \vartheta) \frac{1}{2} - \frac{\vartheta}{2(1 + \vartheta)}, \quad b_1 = (1 + \vartheta) \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{2\vartheta}{(1 + \vartheta)} \cdot \frac{\sqrt{3}}{12},$$

$$a_3 = (1 + \vartheta) \frac{3}{2} - \frac{\vartheta}{2(1 + \vartheta)}, \quad b_3 = (1 + \vartheta) \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{2\vartheta}{1 + \vartheta} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

Wir folgern daraus, dass im singulären Punkte die Maasszahl des logarithmischen Decrements unendlich gross ist von der Ordnung  $1/\vartheta$ , während sie ausserhalb dieses Gebietes unendlich klein ist von der Ordnung  $\vartheta$ , und zwar ist das Decrement  $a_3$  etwa dreimal grösser als jenes  $a_1$ , während ausserhalb die Decremente sich umgekehrt verhalten. Demzufolge hat die Curve der Decremente etwa folgende Form (Fig. 1), wobei die gestrichelte Curve  $m = 1$  entspricht.

Im singulären Punkte ist zudem das Verhältniss zwischen Decrement und Schwingungszahl eine endliche Grösse; es werden

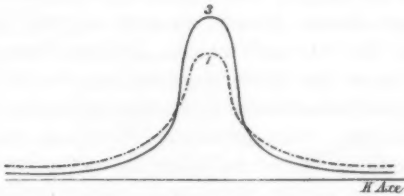


Fig. 1.

daher diese Schwingungen äusserst schnell gedämpft, und sind vielleicht deshalb der Beobachtung nicht mehr zugänglich. Sie spielen vielmehr die Rolle einer localen mathematischen Limite, die in Wirklichkeit nicht erreicht wird. Dies ist der Sinn der Kayser-Runge'schen Formel vom Standpunkte unserer Theorie. Die Ungleichheit der logarithmischen Decremente setzt sich anfangs fort ins Gebiet kleinerer Schwingungszahlen, schliesslich werden sie gleich, und gehen wieder auseinander, bleiben jedoch klein. Ein Schluss aus der Verschiedenheit der Decremente auf die Verschiedenheit der Helligkeit zweier Componenten einer Doppellinie lässt sich mit Sicherheit allerdings nicht führen, da es ja vor allem auf die Energiezufuhr beim Leuchten ankommt. Eine Glocke und eine Orgelpfeife können gleich stark tönen trotz der so verschiedenen Schnelligkeit des Verklingens.

Uebrigens ändert sich das Decrement vom singulären Punkt aus äusserst rasch. Es entspreche dem letzteren die Wurzel

$\omega$ , und einer beliebigen anderen Schwingungszahl die Wurzel  $\omega'$ , von der nur die Eigenschaft vorausgesetzt werden soll, dass der Modul von  $\omega' - \omega$  endlich oder unendlich klein sein soll, sodass *unendlich kleine*  $\vartheta$  vorausgesetzt, für  $1 + 2m\vartheta f(\omega_0) = 1 + 2m\vartheta f(\omega'\vartheta) \dots 1 + 2m\vartheta f'(\omega_0) + 2m\vartheta^2 f''(\omega_0)(\omega' - \omega)$  gesetzt werden darf. Aus der leicht herleitbaren Relation:

$$e^{2(\omega - \omega')} = 1 + \frac{2m\vartheta f'(\omega_0)}{1 + 2m\vartheta f(\omega_0)} \cdot (\omega' - \omega)$$

folgt, weil der Factor von  $\omega' - \omega$  unendlich gross ist von der Ordnung  $e^{2a/\vartheta}$ , dass sich keine Wurzel  $\omega'$  von der Eigenschaft angeben lässt, dass der Modul von  $\omega' - \omega$  endlich oder unendlich klein wäre. Auch die dem singulären Werthe nächstgelegenen Wurzeln theilen diese Eigenschaft, und weil aus der oben angeführten graphischen Methode zur Auffindung der Werthe des  $\varepsilon$  hervorgeht, dass diese  $\varepsilon$  sich nicht um unendlich grosse Beträge ändern können, so muss es wohl der Werth  $\eta$  sein, der sich hier so rasch ändert. Infolge dieser Eigenschaft erfährt die Curve der Schwingungszahlen, die bis an die der singulären nächstbenachbarte Ordnungszahl heran, nahezu eine gerade Linie war, eine plötzliche Wendung im Sinne des Horizontalwerdens. Dieser auffällige Character der Curve bleibt natürlich auch bei kleinen, wenn auch nicht unendlich kleinen  $\vartheta$  bestehen. Sehr deutlich zeigt sich dies in den Hauptserien, in welchen auf dichtgedrängte Linien im Blau und Violett plötzlich eine Linie in Gelb, Roth oder Ultraroth fällt. Es ist dies die Linie  $n = 3$  in der Kayser-Runge'schen Hauptserie. Vermuthlich besteht auch bei den Nebenserien, jedoch erst tief im Ultraroth etwas ähnliches.

Man hat keinen Grund gegen die Annahme, dass sich die beiden singulären Schwingungszahlen  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_3$  als zu derselben Ordnungszahl  $k$  zugeordnete Grössen entsprechen.

Die Schwingungsdifferenz ist hier gegeben durch

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_3 = \frac{1}{1 + \vartheta} \frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{\sqrt{3}}{3}.$$

Unendlich kleine  $\vartheta$  vorausgesetzt, ist an allen anderen Orten die Schwingungsdifferenz gegeben durch (VIII.) Man ersieht hieraus, dass  $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$  positiv ist für kleine  $\varepsilon_0$ , während im singulären Punkte das Gegentheil eintritt. Es folgt daraus, dass sich die Curven der Schwingungszahlen  $m = 1$  und  $m = 3$

schneiden müssen und zwar, ehe der singuläre Werth  $\epsilon_0 = \sqrt{3}/2 = 0.866$  erreicht wird.

Der Gang der Grösse  $\epsilon_1 - \epsilon_3$ , berechnet nach Formel VIII ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Gebiet $\epsilon_0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$(\epsilon_3 - \epsilon_1) : \vartheta$	0,060	0,14	0,224	0,324	0,437	0,561	0,673	0,736	0,719	0,615

Die Interpretation führt zu Folgendem:

Zwischen  $\epsilon_0 = 0,8$  und  $0,9$  liegt das singuläre  $\epsilon_0 = 0,866$ . Hier wird die Formel VIII plötzlich unbrauchbar. Noch in endlicher Entfernung von diesem Werthe bei  $\epsilon_0 = 0,827$  erreicht  $(\epsilon_3 - \epsilon_1) / \vartheta$  ein Maximum und sinkt, wie wir wissen, bis 0 im nothwendig vorhandenen Schnittpunkte der zwei Curven  $m=3$ ,  $m=1$ . Diesem Schnitte  $A$ , welchem ein Zeichenwechsel von  $\epsilon_3 - \epsilon_1$  folgt, muss im nächsten Gebiete des singulären Punktes noch ein Schnittpunkt  $C$  folgen, weil über  $\epsilon_0 = 0,9$  hinaus  $\epsilon_3 - \epsilon_1$  wieder positiv ist und zwar bis zum Werthe  $\epsilon_0 = 1,22$ , wo wieder ein Zeichenwechsel eintritt.

Fig. 2, in welcher die ausgezogene Linie dem Falle  $m=1$ , die punktirte jenem  $m=3$  entspricht, gibt eine beiläufige Vorstellung von dem Laufe der zwei Curven  $m=1$ ,  $m=3$ , wenn  $\vartheta$  abstract klein ist.

Von physikalischem Interesse ist bloss der Lauf beider Curven bis zum singulären Punkte, der in ähnlicher Weise bestehen muss, auch wenn  $\vartheta$  nicht mehr unendlich klein ist. Vor allem constatiren wir die Nothwendigkeit eines Maximums der Schwingungsdifferenz zwischen den Punkten  $A$  und  $B$ , daher einen Ort nahezu constanter Schwingungsdifferenzen. Abstract kleine  $\vartheta$  vorausgesetzt fanden wir, dass  $\epsilon_3 - \epsilon_1$  anfangs schnell, später langsamer wächst, bis bei  $\epsilon_0 = 0,827$  das

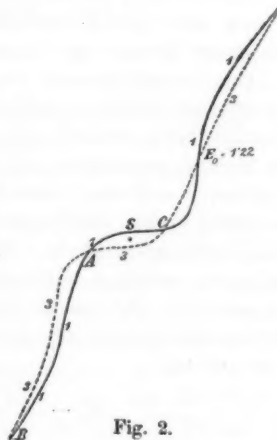


Fig. 2.

Maximum, etwa 0,736  $\vartheta$  erreicht wird. Von da ab sinkt diese Differenz äusserst schnell, weil sie knapp vor dem bei  $\varepsilon_0 = 0,866$  gelegenen singulären Werthe durch die Null hindurchgehen muss. Dieser starke Abfall der Differenz ist nothwendig, weil ja nach Ueberschreitung des Wertes Null sich im singulären Punkt selbst eine sehr grosse Differenz einstellen muss. Ist nun  $\vartheta$  nicht mehr unendlich klein, sondern nur klein, so wird der Unterschied zwischen  $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$  im singulären Punkte und den Werthen ausserhalb viel kleiner sein, der Ort des Maximums zwischen  $AB$  wird zu kleineren Werthen des  $\varepsilon_0$  herab-rücken und das Maximum der Schwingungsdifferenz selbst wird weit kleiner sein, sodass der oben angegebene Werth 0,736  $\vartheta$  als eine *obere* Grenze desselben anzusehen ist. Dies gestattet, eine *untere* Grenze der  $\vartheta$  zu finden.

Das Gesagte ist auch vom rechnerischen Standpunkte klar. Für abstract kleine  $\vartheta$  reicht die Giltigkeit der Formel (VIII) sicherlich bis  $\varepsilon_0 = 0,827$ , weil dieser Werth von  $\varepsilon_0 = 0,866$  um eine Grösse verschieden ist, die noch sehr gross ist gegen  $\vartheta$ . Je grösser nun  $\vartheta$  wird, desto weiter weg vom singulären Werthe  $\varepsilon_0 = 0,866$  liegen die Grenzen des Gebietes, ausserhalb dessen (VIII) noch giltig bleibt. Wir ordnen dem in der Nähe des Maximums gelegenen Gebiete die Nebenserie zu. Bezeichnet man mit  $N_3 - N_1$ , die in der Nähe des Maximums constante Schwingungsdifferenz im sec/Masse, mit  $R$  den Kugelradius in cm, so ist

$$N_3 - N_1 = \frac{V \cdot \vartheta (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)}{2 \pi R}.$$

Für  $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$  ist dann der Werth zu setzen, für welchen das Maximum erreicht wird. Wir setzen von ihm voraus, er trete für einen speciellen Werth des  $\varepsilon_0 = \varepsilon'_0$  ein und sei  $= \vartheta \psi(\varepsilon'_0)$ .  $\varepsilon'_0$  liegt zwischen 0 und 0,866, und ist dem Obigen zufolge jedenfalls  $\psi(\varepsilon'_0)$  kleiner als 0,736 anzunehmen.

Andererseits setzen wir voraus, der Grenzwert  $N\infty$ , welcher sich aus den Kayser-Runge'schen Formeln für  $n=\infty$  extrapoliren lässt, sei identisch mit dem aus unserer Theorie folgenden Grenzwert, der localen Limite von  $N$ ,

$$N\infty = \left( \frac{\sqrt{3}}{2\vartheta} \right) \cdot \frac{V \cdot \vartheta}{2 \pi R}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{N_2 - N_1}{N \infty} = \frac{2 \psi(\epsilon'_0) \vartheta^2}{\sqrt{3}}.$$

Setzt man hierin für  $\psi(\epsilon'_0)$  seine obere Grenze, so ergibt sich mit Hülfe der aus Kayser-Runge'schen Abhandlung entlehnten Werthe des  $(N_3 - N_2)/N \infty$

$$N_a: \frac{17,2}{24476}, \quad K: \frac{56,8}{21991}, \quad R_b: \frac{234,4}{20939}, \quad C_s: \frac{545,0}{19743}$$

für die  $\vartheta^2$  oder  $1/K$  folgende untere Grenze

$$\frac{1}{1208}, \quad \frac{1}{329}, \quad \frac{1}{75,9}, \quad \frac{1}{30,8}.$$

Ist, wie eben vorausgesetzt wurde, der Ort des Maximums ( $\epsilon'_0$ ) für alle diese Metalle identisch<sup>1)</sup>, so ergibt sich für die  $\vartheta^2$  oder für  $1/K$ , die reciproke Dielectricitätszahl der Kugelmasse gegenüber dem Aether, das Verhältniss: 1:3,69:15,9:39,3, und für  $1/\sqrt{K} \dots 1:1,9:4:6,2$ , während die Atomgewichte sich verhalten wie 1:1,7:3,7:5,8.

Nach Kayser und Runge verhalten sich die Wurzeln aus den Schwingungsdifferenzen der 4. Leichtmetalle wie die Atomgewichte. Diesen Satz als genau vorausgesetzt, müssten sich nach unserer Theorie die reciproken Dielectricitätszahlen, jedoch durch den Kugelradius dividirt, verhalten, wie die Quadrate der Atomgewichte. Die physikalische Bedeutung dieses Ausspruches ist allerdings nicht klar. Aus den für  $N \infty$  angenommenen Werthen und der oben angegebenen Formel lässt sich der Kugelradius direct berechnen. Man findet, dass derselbe von Li zu Cs steigt, also in demselben Sinne wie die Atomgewichte.

**Fall n.** Wier können uns hier kürzer fassen.

Setzt man in den Formeln  $(\sigma_1 \sigma_2)$  bez.  $\sigma_4 \dots 3x + 3\omega$

1) In dieser für kleine  $\vartheta$  plausiblen Annahme spricht sich die Aehnlichkeit der Spectra aus: „Correspondirende Schwingungszahlen in verschiedenen Spectren sind dieselben aliquoten Theile der Grenzwerte.“ An dem später erörterten Beispiele der Linien  $n = 3$  in der Hauptserie lässt sich diese Annahme recht genau durch Vergleich der Wellenlängen verificiren. Von einer mathematisch genauen Aehnlichkeit der Spectra kann keine Rede sein, weil ausser  $R$  noch  $\vartheta$  massgebend ist.



+  $\omega^2 x = y$ , so reduciren sich beide auf eine gemeinschaftliche Gleichung:

$$(XVI) \quad \frac{y}{\omega^3 + m y + \frac{\omega^2}{\omega^2 + 3}(y - 3\omega)} = \frac{\vartheta^2(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2)}{m(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2) + \omega_0^2 + \omega_0^3}.$$

Es entspricht dabei der Formel ( $\sigma_4$ )  $m = 2$ , der Formel ( $\sigma_1 \sigma_2$ )  $m = 5$ .

Ist  $\vartheta = 0$ , d. h. der die Kugel umgebende Aether polarisationsfrei, so ist in beiden Fällen

$$(XVIa) \quad y = 3\omega + (3 + \omega^2) \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}} = 0.$$

Durch die Substitution  $y = \varepsilon i$  erhält man zur Bestimmung der Wurzel  $\varepsilon$  die Relation

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{3\varepsilon}{3 - \varepsilon^2}.$$

Die stets reellen Wurzeln dieser Gleichung sind Abscissen der Durchschnittspunkte der beiden Curven

$$y = \operatorname{tg} \varepsilon \text{ und } y = \frac{3\varepsilon}{3 - \varepsilon^2}.$$

Durch graphische Construction findet man, dass die erste Wurzel vor  $2\pi$  gelegen ist und dass sich die folgenden umso mehr dem Werthe  $k\pi$  nähern, je grösser  $k$  gewählt wird. Die Curve der Schwingungszahlen ist in Gebieten grösserer  $\varepsilon$  eine gerade Linie.

Ist  $\vartheta$  klein und wie wir annehmen wollen, sehr klein, so entstehen Doppellinien, da die Curven  $m = 2$  und  $m = 5$  auseinanderfallen.

Aus Formel (XVI) bekommt man wieder:

$$(XVII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \cdot e^{2\omega} = 1 + 2\vartheta \\ \frac{\omega_0^4(1+m) + 6\omega_0^2 m + 3\omega_0^2 m(4+\vartheta^2) + 9\omega_0 m(1+\vartheta^2) + 9m\vartheta^2}{\omega_0^6 + \omega_0^4(1-\vartheta)(1+m) + 3\omega_0^2 m(1-\vartheta)^2 + 3\omega_0^2 m(1-\vartheta)(1+\vartheta^2 - 3\vartheta) - 9\omega_0 m\vartheta(1-\vartheta)^2 + 9m\vartheta^2(1-\vartheta)} \end{array} \right.$$

Im Gebiete sehr grosser  $\omega_0$  ist

$$\frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \cdot e^{2\omega} = e^{2(\omega+\vartheta)} = 1 + \frac{2\vartheta(1+m)}{\omega_0} = 1 + \frac{2\vartheta(1+m)}{\omega}.$$

Setzt man hierin  $\omega = \eta + i\varepsilon$ , so folgt

$$e^{2(\eta+\vartheta)} \cos 2\varepsilon = 1 + \frac{2(1+m)\eta}{\eta^2 + \varepsilon^2}, \quad \varepsilon^{2(\eta+\vartheta)} \sin 2\varepsilon = -\frac{2(1+m)\varepsilon}{\eta^2 + \varepsilon^2}.$$

Weil  $\varepsilon^2$  sehr grosse Werthe besitzt, wird sehr angenähert  $\eta = -\vartheta$ , und  $\varepsilon = k\pi - (m+1/\varepsilon)$ .

Für die Schwingungsdifferenz zusammengehöriger Linien  $\varepsilon_2 - \varepsilon_5$  ergibt sich der Werth  $3/\varepsilon$ .

Man kann Formel (XVII) auch folgendermaassen schreiben:

$$e^{2\omega} = \frac{(1-\vartheta)f(\omega_0, +\vartheta)}{(1+\vartheta)f(\omega_0, -\vartheta)},$$

$$f(\omega_0, \vartheta) = \omega_0^5 + \omega_0^4(1+\vartheta)(1+m) + 3\omega_0^3 m(1+\vartheta)^2 + 3\omega_0^2 m(1+\vartheta)(1+\vartheta^2+3\vartheta) + 9m\omega_0\vartheta(1+\vartheta)^2 + 9m\vartheta^2(1+\vartheta).$$

Ersichtlich existirt wieder eine singuläre Lösung  $-a+ib$ , welche bis auf Grössen der Ordnung  $e^{-2a}/\vartheta$  zusammenfällt mit einer Wurzel der Gleichung  $f(\omega_0, +\vartheta) = 0$ .

Man kann diese letztere angenähert lösen, indem man zuerst die Wurzel der Gleichung

$$\omega_0^3(\omega_0^3 + \omega_0^2(1+m) + 3\omega_0 m + 3m) = 0$$

aufsucht, diese Wurzel dann um ein Glied der Ordnung  $\vartheta$  vermehrt und letzteres so bestimmt, dass  $f(\omega_0, \vartheta) = 0$  bis auf Grössen der Ordnung  $\vartheta^2$  befriedigt wird.

Hier genügt, um den Gang der Schwingungsdifferenz und des logarithmischen Decrementes kennen zu lernen schon die Kenntniss der Wurzeln der Gleichung  $\omega_0^3 + \omega^2(1+m) + 3\omega_0 m + 3m = 0$ , da die imaginären Theile der singulären Wurzeln (für  $m=2$  und  $m=5$ ) hier nicht zusammenfallen, wie es in der Gruppe  $n=2$  der Fall war.

Je nachdem man  $m=2$  oder  $m=5$  setzt, ergibt sich

$$m=2, \quad \omega_0 = -0,702 + i1,806,$$

$$m=5, \quad \omega_0 = -1,827 + i1,766.$$

Es folgt daraus bis auf Grössen, welche gegen die beibehaltenen klein sind:

$$\eta_5 = -\frac{1,827}{\vartheta}, \quad \varepsilon_5 = \frac{1,766}{\vartheta},$$

$$\eta_2 = -\frac{0,702}{\vartheta}, \quad \varepsilon_2 = \frac{1,806}{\vartheta}.$$

Ersichtlich sind die logarithmischen Decremente wieder sehr gross und stark ungleich; desgleichen ist die Schwingungsdifferenz gegenüber jener im Falle  $n=2$  sehr gross,

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_5 = 0,04/\vartheta.$$

In Gebieten sehr kleiner  $\omega_0$  unterscheiden sich die Wurzeln von (XVI) nur sehr wenig von jenen  $\bar{\omega}$  der Gleichung (XVIa). Durch eine näherungsweise Berechnung findet man:

$$\bar{\omega} = \omega - \frac{\omega \vartheta^2 (3 + 3\omega_0 + \omega_0^2)}{\omega_0^3 + \omega_0^2(1+m) + 3\omega_0 m + 3m},$$

oder für  $\bar{\omega} = i\varepsilon_0 = i\varepsilon_0$  gesetzt

$$\eta + i\varepsilon = \omega = i\varepsilon_0 - \frac{\vartheta \varepsilon_0^6 + i\varepsilon_0(9m + 3\varepsilon_0^2 m - 3\varepsilon_0^2 + \varepsilon_0^4 m - 2\varepsilon_0^4)}{[3m - \varepsilon_0^2 - m\varepsilon_0^2]^2 + \varepsilon_0^2(3m - \varepsilon_0^2)^2}.$$

Daraus folgt

$$(XVIII) \quad \eta = - \frac{\vartheta \varepsilon_0^6}{[3m - \varepsilon_0^2 - m\varepsilon_0^2]^2 + \varepsilon_0^2[3m - \varepsilon_0^2]^2}.$$

Durch Discussion dieser Formel und mit Rücksicht auf die Werthe der singulären  $\eta$  findet man, dass der Gang der logarithmischen Decremente  $\eta_6$  und  $\eta_2$  vollständig ähnlich ist jenem im Falle  $n=2$ . Für die Schwingungsdifferenz ergibt sich:

$$\varepsilon_5 - \varepsilon_2 = \frac{3\vartheta \varepsilon_0(810 + 351\varepsilon_0^2 + 90\varepsilon_0^4 + 9\varepsilon_0^6 - \varepsilon_0^{10})}{(36 - 3\varepsilon_0^4 + \varepsilon_0^6)(225 + 45\varepsilon_0^2 + 6\varepsilon_0^4 + \varepsilon_0^6)}.$$

[Diese Formel gilt übrigens überall ausserhalb des singulären Gebietes, auch für endliche oder unendliche  $\varepsilon_0$ .]

Für sehr kleine  $\varepsilon_0$  (endliche  $\varepsilon$ ) ist  $\varepsilon_5 - \varepsilon_2$  positiv von der Ordnung  $\vartheta^2$ , wächst sodann bis zum Gebiete der singulären Schwingungen, geht indess noch vor demselben durch die Null hindurch, weil hier  $\varepsilon_5 - \varepsilon_2$  negativ ist, passiert in der Nähe des singulären Gebietes, jedoch nach Erreichung desselben nochmals die Null, wird wieder positiv, bei  $\varepsilon_0 = 2,50$  Null und ist von da ab bis ins Unendliche negativ. Die 2 Schwingungszahlencurven  $m=2, 5$  haben denselben Lauf wie im Falle  $n=2$ . In quantitativer Beziehung besteht jedoch ein bedeutender Unterschied. Unendlich kleine  $\vartheta$  vorausgesetzt, ist die singuläre Schwingungsdifferenz im Falle  $n=3$  unendlich gross gegen jene im Falle  $n=2$  (wie  $0,4/\vartheta$  zu  $1/3/3$ ).

Infolge dessen ist auch der Winkel bei  $A$  (Fig. 2) jedenfalls viel grösser.

Dem Gebiete in der Nähe des  $A$ , jedoch vor demselben, können wir die Hauptserien zuordnen, weil hier die Schwingungsdifferenz stetig abnimmt. Folgender Grund spräche dafür, dass die Hauptserien dem Falle  $n=3$  entsprechen. Die Neben-serien hatten wir schon früher der Gruppe  $n=2$  zugeordnet.

Der Grenzwert der Schwingungszahlen ist im Falle  $n = 2 \dots \sqrt{3}/2\vartheta$ , im Falle  $n = 3$  jedoch  $1,806/\vartheta$ , bez.  $1,766/\vartheta$ .

Das theoretische Verhältniss derselben ist etwa 1:2. Die entsprechenden Grenzwerteverhältnisse, entlehnt den Formeln von K. und R., sind für  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $R_b$ ,  $Cs$ , 1:1,52, 1:1,70, 1:1,59, 1:1,66, 1:1,60, im Mittel 1:1,61.

Die Linien der Hauptserie können jedoch einen anderen Ursprung, haben der wahrscheinlicher ist. *Man kann sie wieder ansehen als Linien desselben Gebietes vor  $\lambda$  (Fig. 2), jedoch desjenigen, welches der ersten Gruppe  $n=2$  eines anderen Molecüls angehört, dessen Radius im Mittel 1,61 mal kleiner ist als der Radius jener Molecüle, welche die Nebenserien erzeugen.* Dies ist allerdings nicht wörtlich so zu verstehen, als ob in dem Metaldampfe Molecülkugeln von zweierlei Radius vorkämen; vielmehr liegt die Annahme nahe, dass man es mit Schwingungen mehr oder weniger complexer Gebilde zu thun hat, die annähert Schwingungen einer Kugel entsprechen. Je nach der Art, wie das Metall verdampft, können sich complexere Molecülgebilde in weniger complexe ganz oder zum Theil verwandeln, etwa so, wie man sich Dissociation der Molecüle in Atome vorstellt. Es entsprechen dann der Hauptserie die Schwingungen der zerfallten Componenten (etwa der Atome), der Nebenserie jene der nicht zerfallten Gruppen. Dies würde an der Hand der Vorstellungen, die ich mir<sup>1)</sup> über die Verbreiterung der Spectrallinien gemacht habe, begreifen lassen, warum die Linien der Hauptserie sich leichter umkehren lassen, als jene der Nebenserien.

Einer einzigen Kugel entsprechen mathematisch feine Linien, einer Gruppe von zwei oder mehreren Kugeln, deren gegenseitige Distanz (infolge der Tendenz der Wärme nach Einleitung von Dissociation) in geringem Grade veränderlich und wahrscheinlich periodisch veränderlich ist, entsprechen infolge geänderter Configuration periodisch veränderliche Schwingungszahlen, die sich in engen Grenzen bewegen, wenn dies von den Configurationsveränderungen gilt und die der raschen Zeitfolge wegen den Eindruck einer Verbreiterung erzeugen müssen.

1) Koláček, Ber. d. kgl. böhm. Gesellsch. zu Prag, 19. Sitzber. vom 19. April 1895.

Schwingen (in electrischem Sinne) *genau gleiche Kugeln* mit unveränderlichem Radius, so erfolgt stets vollkommene Resonanz, daher auch vollständige Absorption des zugehörigen Lichtes, weil alle Linien mathematisch gleiche Schwingungszahlen besitzen.

Schwingungen, welche Molecüle mit wenn auch schwach variabler Configuration der Atome aussenden, werden dagegen wegen nicht genau erfüllter Resonanzbedingungen in geringerem Grade absorbiert. Darin liegt wahrscheinlich der Grund, warum sich die Linien der Hauptserie, welche von weniger complexen Gebilden herrühren, viel leichter umkehren.

Ein weiterer Grund ist der folgende. Kugeln mit identischer Dielectricitätsconstante, aber verschiedenem Radius senden offenbar vollkommen ähnliche Spectra aus. Es müsste daher zwischen den Spectren der Haupt- und Nebenserien eine gewisse Aehnlichkeit bestehen, wenn dieselben Schwingungen derselben Gruppe  $n = 2$  entsprechen. Eine solche Aehnlichkeit ist im grossen und ganzen bei den brechbarsten Natriumlinien vorhanden.

#### Den Wellenlängen der Hauptserie

2543,85,	2593,98,	2680,46,	2852,91	3303,07
				3302,47

entsprechen in der ersten Nebenserie die Linien

4393,7	4500,0	4669,4	4983,53	5688,26
4390,7,	4494,3,	4665,2,	4979,80,	5682,90.

Nimmt man für jede Doppellinie das Mittel der Wellenlängen, so ergibt sich für das Wellenlängenverhältniss der zusammengehörigen Linien beider Serien

$$1,726, 1,733, 1,741, 1,746, 1,721.$$

Das Verhältniss der Grenzwerte ist 1,70.

Es sei übrigens bemerkt, dass schon Kayser und Runge die Vermuthung ausgesprochen haben, „dass die verschiedenen Serien von verschieden gebauten Molecülen emittirt werden.“ Sie schliessen dies aus dem Umstande, dass im Sonnenspectrum die Linien der Nebenserien nicht vorkommen. Im Sinne unserer Theorie wäre anzunehmen, dass auf der Sonnenoberfläche der Zerfall der complexeren Molecülgruppen in die einfacheren ein vollständiger ist.

Zum Schlusse sollen noch einige numerische Daten angegeben werden, die sich aus unserer Theorie folgern lassen. Der Natur der Sache nach können sie nur der Grössenordnung nach richtig sein. Für Natrium ist der Grenzwert der Wellenlänge in der Hauptserie  $2,41 \times 10^{-5}$  cm; der zugehörige Kugelradius bestimmt sich dann aus der Formel

$$\bar{\epsilon} \vartheta = \frac{\sqrt{3}}{2} = R \cdot \frac{2\pi}{r} \cdot \frac{1}{V} \text{ zu } R = 3,3 \times 10^{-6} \text{ cm.}$$

Die *D*-Linien haben eine Schwingungszahl, welche von dem Grenzwert in derselben Seite etwa den 0,41. Theil beträgt. Zu letzteren gehört  $\epsilon_0 = 0,866$ , daher zu den *D*-Linien  $\epsilon_0 = 0,354$ .

Der Werth von  $\vartheta$  ist nun allerdings für Natrium nicht unendlich klein, sondern etwa  $1:\sqrt{1200}$  oder  $1:34$ , sodass, weil der Grössenordnung nach die Differenz zweier aufeinander folgender  $\epsilon$  etwa  $\pi$  beträgt, der Aenderung des  $\epsilon_0$  um 1 etwa  $\vartheta:\pi$ , d. h. 11 Linien entsprechen.

Wir wollen jedoch die Formel für  $\eta$  Gleichung (VIIa) anwenden, trotzdem  $\vartheta$  nicht sehr klein ist. Wir finden entsprechend den 2 *D*-Linien

$$-\eta_1 = \vartheta \cdot \frac{\epsilon_0^4}{1 - \epsilon_0^2 + \epsilon_0^4}, \quad -\eta_2 = \vartheta \cdot \frac{\epsilon_0^4}{9 + 8\epsilon_0^2 + \epsilon_0^4},$$

oder  $-\eta_1 = \vartheta 0,017, \quad -\eta_3 = \vartheta 0,0017.$

Das Verhältniss  $\gamma$  zwischen Decrement und Schwingungszahl ist  $-\eta:\epsilon/2\pi$  oder  $-2\pi\eta\vartheta:\epsilon_0$ , daher, weil  $\epsilon_0 = 0,354$  ist,  $\vartheta^2 \cdot 0,106$ , bez.  $\vartheta^2 \cdot 0,0106$ . Nun ist  $\vartheta^2 = 1200$  (für Natrium). Daher ist  $1:\gamma$  etwa 12000, bez. 120000. Es ist jedoch  $1:\gamma$  die Zahl von Schwingungen, während welcher die Amplitude von 1 auf  $1:e$ , daher die Intensität von 1 auf  $1:7,4$  sinkt. Die Intensität würde daher auf die Hälfte fallen nach 23000, bez. 230000 Schwingungen. Roth's Kaliumlicht oder Rubidiumlicht müsste viel weniger cohärent sein als Natriumlicht, weil  $\vartheta^2$  viel grösser ist. Es war Hr. E. Wiedemann, der in seiner Mechanik des Leuchtens die logarithmischen Decremente aus der Cohärenzgrenze des Natriumlichtes zum ersten male zu schätzen suchte.

Kayser und Runge bemerkten die interessante Thatsache, dass die Schwingungsdifferenz der zur Ordnungszahl  $n = 3$  gehörigen Linie der Hauptserie, beispielsweise der *D*-Linien bei

Natrium, nahe zusammenfällt mit dem Mittelwerthe der constanten Schwingungsdifferenzen der Nebenserien. Nach unserer Anschauung gehören die Hauptserien gleichfalls zur Gruppe  $n=2$ , jedoch zu einer anderen Kugel mit einem bei Natrium 1,7 mal kleineren Radius. Die Grenzwellenlänge bei Natrium ist  $2,41 \times 10^{-5}$  cm und gehört zu  $\epsilon_0 = 0,866$ . Die  $D$ -Linien haben eine mittlere Wellenlänge von  $5,89 \times 10^{-5}$  cm, ihr  $\epsilon_0$  ist 0,354. Damit berechnet sich nach Formel (VIII) die Grösse  $\epsilon_3 - \epsilon_1$  zu 0,276  $\vartheta$ , und weil sie zu einer Kugel mit 1,7 mal kleinerem Radius gehört (im Vergleich mit dem die Nebenserien erzeugenden Molecül), so ist die Schwingungsdifferenz der  $D$ -Linien 0,47  $\vartheta$ , während als obere Grenze der constanten Schwingungsdifferenz der Nebenserien in demselben Maasse 0,73  $\vartheta$  gefunden wurde. Letzterer Werth ergab für  $\vartheta$  die zu kleine Zahl  $1/34$ , der erstere ergibt  $1/27,7$ . Den  $D$ -Linien entsprechen die rothen Kalium- und Rubidiumlinien, sowie die ultrarothten Caesiumlinien 8,33 und 8,82<sup>1)</sup>. Mit Hülfe dieser und der Grenzwerte der Hauptserien berechnen sich für das zu diesen Linien gehörige  $\epsilon_0$  die Werthe 0,320, 0,322, 0,319, während für Natrium  $\epsilon_0$  0,354 betrug<sup>2)</sup>. Der Bau der Hauptserien ist daher ein ähnlicher. In gleicher Weise wie früher kann man hieraus die Schwingungsdifferenzen der Hauptlinien der Hauptserie berechnen, und mit ihnen die  $\vartheta$  Werthe der übrigen Metalle  $K, R, Cs$ .

Die ersteren sind 0,390  $\vartheta$ , 0,406  $\vartheta$ , 0,392  $\vartheta$ , die entsprechenden  $\vartheta$  selbst in runden Zahlen:  $1/13,2$ ,  $1/6,45$ ,  $1/4,05$ .

Diese absoluten Werthe dürften angenähert richtig sein, da man zu ihrer Berechnung die Kenntniss der Lage des Maximums ( $\epsilon_0$ ) der Schwingungsdifferenz der Nebenserien nicht nöthig hat. Das Verhältniss der  $\vartheta$  für die 4 Metalle  $Na, K, R, Cs$  ist 1:2,09: 4,29:6,34 und stimmt recht gut mit dem aus den Schwingungsdifferenzen der Nebenserien, also auf ganz andere Weise berechneten Verhältnisse 1:1,9:4,62:6,2.

Das Natriumspectrum nähert sich noch am meisten dem theoretischen Spectrum mit einem unendlich kleinen  $\vartheta$  ( $\vartheta = 1/27,7$ ). Dieser Umstand gestattet, die Frage zu beantworten,

1) Snow, Wied. Ann. 47. p. 208. 1892.

2) Vgl. die Fussnote auf p. 301.

wieviel Linien noch vor der  $D$ -Linie gelegen sein können; denn für unendlich kleine  $\vartheta$  ist weit weg vom singulären Punkte, die Differenz zweier aufeinander folgender  $\varepsilon$  etwas kleiner als  $\pi$ , das kleinste  $\varepsilon$  aber etwas kleiner als das kleinste  $\varepsilon$  der Gleichung  $\varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon$ , welches etwa  $3\pi/2$  oder 4,71 beträgt.

Für die  $D$ -Linien ist  $\varepsilon_0 = \varepsilon \vartheta$  ungefähr 0,354, daher  $\varepsilon = 0,354 \times 27,7 = 9,81$ ; zieht man nun 3,14, dann 6,28 ab, so ergibt sich für die nächst niedriger liegenden Werthe des  $\varepsilon \dots 6,67, 3,53$ . Die Linie, für welche  $\varepsilon$  wäre  $9,81 - 3\pi$ , ist zu verwerfen. Es folgt daraus, dass die  $D$ -Linien die dritten Stelle einnehmen.

In der I. Nebenserie geben K. R. als die grösstwelligen an die Linien 8,200, bez.  $8,188 \cdot 10^{-5}$ . Da die Grenzwellenlänge gleichfalls angegeben ist, so lässt sich das zu den ersteren gehörige  $\varepsilon \vartheta$  und  $\varepsilon$  beruhen. Letzteres ist rund 11,9. Man kann hier höchstens  $3\pi$  abziehen, es liegen daher vor dieser Linie höchstens 3, vielleicht aber nur 2 Linien. Merkwürdigerweise fangen in beiden Fällen die K. R. Ordnungszahlen  $n$  mit 3 an.

Bei den anderen Lichtmetallen ist  $\vartheta$  schon weit grösser, und die oben angewandte Schlussweise nicht zulässig. Denn in solchen Fällen entfernt sich die Curve der Schwingungszahlen zu weit von jener, welche für sehr kleine  $\vartheta$  gilt, die Differenz zweier aufeinander folgender  $\varepsilon$  kann dabei möglicherweise um einen grösseren Bruchtheil von  $\pi$  herabsinken.

Wir haben bisher den Werth des  $\vartheta = 1/\sqrt{K}$  aus den Schwingungsdifferenzen zu schätzen getrachtet. Es würde jedoch einen anderen hiervon unabhängigen Weg geben, wenn der Verlauf der Spectra bis tief ins Ultraroth hinein bekannt wäre. Angenommen, es sei  $\vartheta$  sehr klein, dann wäre die Differenz zweier aufeinander folgender  $\varepsilon$ , welche zu den langwelligsten 2 Linien einer Serie gehören, nicht viel von  $\pi$  verschieden. Da aber der Grenzwert des  $\varepsilon$  0,866 /  $\vartheta$  beträgt, so wäre hiermit ein Mittel gegeben,  $\vartheta$  direct zu bestimmen. Hr. Snow (l. c.) gibt für Natrium eine Linie an mit der Wellenlänge  $11,32 \times 10^{-5}$  cm. Eine Doppellinie 11,50, 11,48 an dieser Stelle hat K. R. vorausgesagt<sup>1)</sup>, leider ohne zu bemerken, zu welcher Serie sie gehören soll.

1) Kayser u. Runge, Wied. Ann. 47. p. 251. 1892.



Rechne ich sie, ihre Schwingungszahl mit  $N_1$  bezeichnet, zur Hauptserie, so folgt ihr nach die  $D$ -Linie ( $N_2$ ). Das Verhältniss  $N_2 - N_1$  zur Grenzwellenlänge  $N_\infty$  ist offenbar identisch mit dem Verhältnisse  $\pi:0,866/\vartheta$  und damit folgt für  $\vartheta = 1/18,5$ ; rechne ich sie aber zur I. Nebenserie, so folgt ihr nach die Linie  $8,2 \times 10^{-5}$  (bei Snow  $8,18 \times 10^{-5}$ ), und dies gibt für  $\vartheta$  den Werth  $1:26,4$ .<sup>1)</sup>

Aus der Schwingungsdifferenz der Hauptserie ergab sich  $1:27,7$ . Jedenfalls ist das auf diesen zwei grundverschiedenen Wegen berechnete  $\vartheta$  eine Grösse derselben Ordnung.

Ich schliesse diese Arbeit mit einem Rückblicke.

Es gelang auf theoretischem Wege nachzuweisen, dass sich die Spectrallinien nach Serien von Doppellinien scheiden lassen. Diese Doppellinien haben ihren Ursprung in dem Umstande, dass die Dielectricitätsconstante der Atommaterie bedeutend grösser ist, als jene des umgebenden Aethers. Die Doublettencomponenten selbst sind verschiedenen Ursprunges, wenn man die physikalische Seite des Schwingungsvorganges ins Auge fasst; die eine entspricht Schwingungen, welche mit variablen electrischen und invariablen magnetischen Oberflächenladungen verbunden sind; bei der anderen Doublettencomponente ist es umgekehrt.

Weiter lässt sich mit voller Schärfe nachweisen, dass die Curven der Schwingungszahlen einen Gang besitzen, welcher der fast bei allen Spectren brauchbaren Kayser-Runge'schen Formel vollkommen entspricht.

Mit Hülfe der Theorie lassen sich ferner gewisse Constanten derselben mit einem Maasse von Widerspruchsfreiheit berechnen, welches nur durch den Umstand eingeschränkt ist, dass man einerseits nicht im Stande ist, die supponirte Kugelform der schwingenden Gebilde als wirklich bestehend zu verbürgen, und dass man andererseits die Discussion der allgemeinen Formeln nicht in voller Schärfe durchführen konnte.

Prag, den 21. October 1895.

1) Hr. Snow gibt als bolometrische Stärken an:  $D$ -Linien, Hauptserie, Stärke 877, Linie  $8,18 \times 10^{-5}$  (Nebenserie), Stärke 660, Linie  $11,32 \times 10^{-5}$  (Haupt- oder Nebenserie?) Stärke 419.

4. *Ueber die Magnetisirung des Stahles durch die oscillatorische Entladung der Leydener Flasche; von H. Veillon.*

(Aus den Verhandl. der Naturf. Ges. in Basel, Bd. XI, Heft 2, p. 370, mitgetheilt vom Verfasser.)

Im Jahre 1894 hat Hr. Prof. Hagenbach-Bischoff bei der Basler Naturforschenden Gesellschaft als vorläufige Mittheilung einige der wichtigsten Resultate seiner Untersuchungen über die Inductionerscheinungen der Entladung von Condensatoren vorgeführt. Dieselben theilte er auch bei Anlass der Jahresversammlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Schaffhausen<sup>1)</sup> und der Deutschen Naturforscher in Wien<sup>2)</sup> mit. Von einer weiteren Veröffentlichung hat er jedoch bis jetzt Abstand genommen, weil ihm manche Punkte noch eines eingehenderen Studiums bedürftig erschienen, um eine Erklärung der angedeuteten Erscheinungen zu gestatten.

Bei diesen Untersuchungen habe ich die Ehre gehabt, Hrn. Prof. Hagenbach unterstützen zu dürfen. Da nun die Frage, von welcher die vorliegende Arbeit ausgegangen ist, im Laufe eben jener Untersuchungen sich aufgedrängt hat, so sehe ich mich veranlasst, in aller Kürze denjenigen Theil der Versuche, dem sie entsprungen ist, hier anzuführen.

Die Disposition, welche benutzt wurde, war im Wesentlichen folgende:

Eine Flaschenbatterie ist mit einer Holtz'schen Maschine verbunden. Die Entladung geht durch das erste Funkenmicrometer  $f$  und durch die Spule  $s$  in die Erde. Diese letztere hat den Zweck, die Selbstinduction der Leitung zu vergrössern. An diese *Hauptleitung* schliesst sich eine *Zweigleitung* an, welche in  $F$  durch ein weiteres Funkenmikrometer

1) Verhandl. der Schweiz. Naturf. Ges. Schaffhausen p. 65. 1894.

2) Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte. Wien 1894, II. p. 86.

unterbrochen ist und ebenfalls zur Erde führt. Bei  $a$ ,  $b$ ,  $c$  befinden sich drei geaichte ballistische Galvanometer, deren Spulen mit gleichem Draht bewickelt sind wie der, welcher die Leitung bildet. Die Spulen sind vorher so gestellt worden, dass ein und dieselbe Electricitätsmenge in allen drei Instrumenten denselben Ausschlag hervorbringt. Die Funkenstrecken  $f$  und  $F$  waren mit Kugeln versehen, jedoch wurden bei  $F$  theilweise auch Spitzen oder Combinationen von Spitzen, Kugeln und Platten verwendet, was hier nicht weiter von Bedeutung ist.

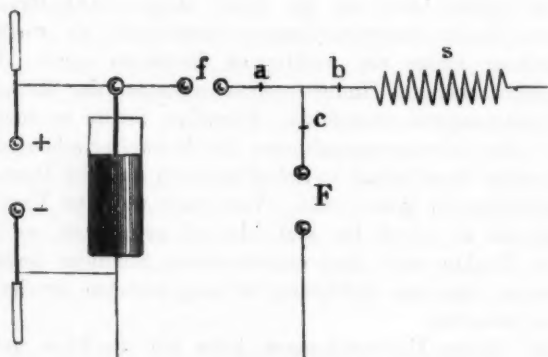


Fig. 1.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, will ich eine That-sache angeben, welche sich durch alle Versuche mit der grössten Sicherheit bestätigt hat. Wir geben der Funkenstrecke  $f$  einen bestimmten Werth, z. B. 10 mm und lassen zuerst die ganze Zweigleitung mit der Funkenstrecke  $F$  weg. Dann constatirt man an einem der Galvanometer  $a$  oder  $b$ , dass die Electricitätsmenge, welche bei jeder Entladung abgegeben wird, immer gleich gross ist. Diese Menge sei z. B. gleich  $+100$ , wobei mit dem positiven Vorzeichen angedeutet werden soll, dass das Fliessen der positiven Electricität nach dem Boden hin stattfindet. Nachdem diese Constanz genau bestätigt worden ist, stellen wir die Zweigleitung mit der Funkenstrecke  $F$  wieder her. Es zeigt sich nun, dass für gewisse Werthe von  $F$ , welche bis zu 20 mm, also das Doppelte von  $f$ , betragen

können, die Electricitätsmenge, welche durch die Hauptleitung hindurchgeht, und am Galvanometer  $b$  abgelesen wird, bedeutend grösser als  $+100$  ist. In  $F'$  tritt hierbei ein intensiver Funke auf, und am Galvanometer  $c$  beobachtet man, dass nunmehr eine Menge von Electricität vom Boden heraufgekommen ist, welche genau so gross ist als der Betrag, um welchen die durch  $b$  entladene Menge grösser war als  $+100$ . Dieser Menge geben wir, weil sie von der Erde heraufströmt, das negative Vorzeichen, und wir können sagen, dass unter allen Umständen die algebraische Summe der durch die Hauptleitung und der durch die Zweigleitung hindurchfliessenden Electricitätsmengen gleich  $+100$  ist. Dieser Vorgang hat, wie man sieht, eine sehr auffallende Analogie mit den Saugwirkungen, wie sie bei strömenden Flüssigkeiten oder Gasen vorkommen, und Hr. Prof. Hagenbach hat auch diese Erscheinung als *electrische Aspiration* bezeichnet. Im Folgenden werde ich mich dieser Bezeichnung ebenfalls bedienen, und im Gegensatz dazu soll von *gewöhnlicher Entladung* gesprochen werden, wenn keine Aspiration im angegebenen Sinne stattfindet. Um eine Idee zu geben, wie stark eine derartige Transformation durch Einwirkung einer electricischen Aspiration sein kann, möge folgendes Beispiel angeführt werden. Es war  $f = 12$  mm, und ohne Aspiration betrug die entladene Electricitätsmenge  $+400$  Mikrocoulomb. Als dann die Zweigleitung eingeschaltet wurde, wobei  $F = 23$  mm war, betrug die am Galvanometer  $b$  abgelesene Menge  $+10\,400$ , und die bei  $c$  beobachtete  $-10\,000$  Mikrocoulomb. Die algebraische Summe  $+400$  war also wieder gleich der von der Batterie abgegebenen Quantität, die auch bei  $a$  constatirt wurde.

Inwiefern sich nun der Gegenstand der vorliegenden Arbeit an diese Erscheinungen anlehnt, soll jetzt auseinandergesetzt werden.

Wenn eine Entladung durch ein Galvanometer hindurchgeht, so kann es geschehen, dass die Nadel nachher nicht mehr in ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage zurückkehrt, sondern, dass sich ihre magnetische Axe verändert, woraus für die Nadel eine neue Ruhelage resultirt. Solches ist unter Anderen auch von Riess beobachtet worden.<sup>1)</sup> Bei den

1) Riess, Lehre der Electricität. I. p. 478.

Galvanometern, welche in den vorhin beschriebenen Versuchen gebraucht wurden, ist dieses für eine gewöhnliche Entladung niemals beobachtet worden. Disponirten wir aber die oben besprochenen Versuche so, dass eine Aspirationsentladung eintrat, so stellte sich sofort eine derartige Veränderung der Ruhelage ein. Für eine starke Aspiration konnte dieselbe bis zu 20 Scalentheilen betragen, wenn der Ausschlag selber etwa 600 Scalentheile betragen hatte. Was die Lage des neuen Ruhepunktes betrifft, so war dieselbe bald auf derjenigen Seite der Scale, nach welcher der Ausschlag stattgefunden hatte, bald auf der entgegengesetzten. Im allgemeinen entsprachen starken Aspirationen auch starke Veränderungen der Ruhelage; wie aber der Sinn dieser Veränderungen mit demjenigen der Entladung zusammenhing, konnte durchaus nicht festgestellt werden.

Wenn eine zweite Aspirationsentladung erfolgte, so wurde diese neue Ruhelage meistens nicht mehr verändert, und jede weitere Aspirationsentladung derselben Ordnung brachte auch keine neue Störung herbei. Liess man aber durch das so veränderte Galvanometer nunmehr eine gewöhnliche Entladung in dem gleichen Sinn, wie ihn die Aspiration hatte, hindurchschlagen, so trat eine höchst merkwürdige Erscheinung ein. Nachdem die Nadel unter Einwirkung dieser gewöhnlichen Entladung ausgeschlagen hatte und wieder zur Ruhe gekommen war, hatte sich die ursprüngliche Ruhelage wieder eingestellt, d. h. die Veränderung, welche vorher die Aspiration erzeugt hatte, war wieder verschwunden. Es war also eine gewöhnliche Entladung im Stande eine Veränderung der Ruhelage, wie sie beschrieben worden ist, wieder rückgängig zu machen, und es sei bemerkt, dass schon sehr schwache Entladungen solches zu bewirken vermochten. Allerdings kam es auch vor, dass eine einzige einfache Entladung nicht ausreichte, sondern dass die ursprüngliche Ruhelage erst nach mehrmaliger Anwendung einfacher Entladungen sich allmählich wieder einstellte. Man kann nach diesen Thatsachen vermuthen, dass bezüglich seiner magnetischen Wirkungen der Entladungsvorgang bei der Aspiration sich sehr wesentlich von demjenigen bei der gewöhnlichen Entladung unterscheidet.

Aus angestellten Versuchen, auf die hier nicht eingegangen

werden kann, folgt, dass bezüglich der Quantität (Integral von  $i dt$ ) die Aspirationsentladung im Vergleich zu der gewöhnlichen Entladung sehr gross ist, dass sie aber bezüglich der Energie (Integral von  $i^2 dt$ ) viel kleiner ist als diese. Welche Schlüsse hieraus für den Verlauf der Oscillationen gezogen werden können, ist hier nicht zu erörtern, es wird aber das von wesentlichem Belange für die erwähnten magnetischen Erscheinungen sein. Umgekehrt werden sich vielleicht aus den magnetischen Erscheinungen Consequenzen über die Natur der Oscillationen ziehen lassen.

Denken wir uns den Vorgang der oscillatorischen Entladung in der gewohnten Weise dargestellt.

Die von der Curve und der Abscissenaxe eingeschlossene Fläche setzt sich aus einer Reihe von Lappen zusammen, die abwechselnd oberhalb und unterhalb der Abscissenaxe liegen. Bei der gewöhnlichen Entladung nehmen nun in den aufeinanderfolgenden Lappen die Intensitätsmaxima dem absoluten Werthe nach langsam ab, und es entspricht das in Bezug auf die Magnetisirung einer Reihe von Stössen auf die Elementarmagnete, in abwechselndem Sinn und von abnehmender Stärke. Es wirkt demnach die gewöhnliche Entladung wie eine Art Erschütterung auf die Elementarmagnete. Bei der Aspirationsentladung sind höchstwahrscheinlich die Verhältnisse für den aufeinanderfolgenden Lappen ganz andere, und eine solche Entladungsart wird, allem Anscheine nach, auf die Elementarmagnete wie ein äusserst heftiger Stoss überwiegend nur in einem Sinne wirken.

Durch einen solchen Stoss werden die Elementarmagnete aus ihrer Gleichgewichtslage gedreht, und es resultirt eine neue, aber sehr labile Gleichgewichtslage. Wenn dann eine gewöhnliche Entladung folgt, so wirkt diese wie eine Erschütterung, welche die Elementarmagnete in ihre alte Lage zurückzukehren veranlasst.

Wie nun auch die Sache sich verhalten mag, so wird bei diesen Erscheinungen jedenfalls ein Energieverbrauch stattfinden, und bei den Versuchen über die electriche Aspiration konnte man sich fragen, inwiefern derselbe auf die Bestimmung der Electricitätsmengen mit dem ballistischen Galvanometer einen störenden Einfluss ausübt.

Dieses war ursprünglich die Frage, welche ich auf Rath von Hrn. Prof. Hagenbach in Angriff nehmen wollte. Eine Reihe von Vorversuchen, die wir hier übergehen, liessen es aber rathsam erscheinen, sich vorderhand auf die einfachere Frage zu beschränken, wie überhaupt eine oscillatorische Entladung ein Stück gänzlich unmagnetischen Stahles magnetisirt.

Wie man sieht, ist das die Aufgabe, welche sich schon Savary<sup>1)</sup> gestellt hatte, und welche später auch Hankel<sup>2)</sup> und v. Liphart<sup>3)</sup> beschäftigt hat. Das nächstliegende war, die Savary'schen Versuche zu wiederholen. Diese zerfallen in zwei Theile, nämlich in die Magnetisirung durch den geradlinig gespannten Draht, unter welchen Nadeln in verschiedenen Entfernungen gelegt werden, und in die Magnetisirung mittels einer Spule gut isolirten Drahtes.

Bei der ersteren Disposition war es mir trotz vielfacher Abänderung der Capacitäten, der Ladungen, der Grösse der Selbstinduction etc. nicht möglich, Resultate zu erhalten, welche mit den von Savary verzeichneten ganz übereingestimmt hätten. Ich schreibe das dem Umstand zu, dass es schwer fällt, sich genau in die Savary'schen Versuchsbedingungen zu stellen, und dass namentlich die Capacität der Batterie, über welche ich verfügte, jedenfalls bedeutend geringer war als die, welche Savary zu Gebote stand. Die Methode, welche ich zur Bestimmung des Magnetismus benutzte, war die, welche van Rees zuerst angewendet hat.<sup>4)</sup> Eine kleine flache Spule wird über den Magnet von seiner Mitte aus bis sehr weit von ihm weg abgezogen, während die inducirte Electricitätsmenge an einem empfindlichen ballistischen Galvanometer abgelesen wird. Diese Methode hat vor der von Savary benutzten den Vortheil, dass Erschütterungen vermieden werden können, und dass mit derselben gleichzeitig die Menge des freien Magnetismus und die Polarität erhalten werden.

Das Resultat sehr vieler Versuche, welche ich mit verschiedenen Capacitäten und verschiedenen Schliessungsbögen

1) Savary, *Ann. de Chim. et Phys.* **34.** p. 5 u. 220. 1827.

2) Hankel, *Pogg. Ann.* **65.** p. 537. 1845; **69.** p. 321. 1846.

3) v. Liphart, *Pogg. Ann.* **116.** p. 513. 1862.

4) van Rees, *Pogg. Ann.* **70.** p. 1. 1847.

angestellt habe, war fast immer das, dass mit wachsender Entfernung der Nadeln vom Draht der Magnetismus anfänglich zunahm, dann aber immer mehr und mehr abnahm, ohne dass eine weitere Periode eintrat. Wechsel in der Polarität konnte ich bei der Anwendung des geradlinigen Drahtes nicht erhalten. Solche Resultate finden sich übrigens bei Savary auch.

Ein Beispiel, welches ich mit einer Batterie von zwölf Flaschen und starker Entladung durch einen 3 m langen Messingdraht erhalten habe, ist folgendes:

Distanz (mm): 0    5    10    15    20    25    30    35    40    45    50    ...  
 Magnetismus: + 9 + 15 + 19 + 21 + 18 + 14 + 12 + 10 + 9 + 8 + 7 ...

Die Nadeln waren also normal, oder positiv nach der üblichen Bezeichnung, und diejenige, welche in der Distanz 15 war, hatte den stärksten Magnetismus erhalten.

Von dieser Erscheinung, dass bei geradlinigem Draht die stärkste Magnetisirung nicht in unmittelbarer Nähe des Leiters stattfindet, sondern dass sie erst in einer gewissen Entfernung auftritt, kann man sich durch fol-

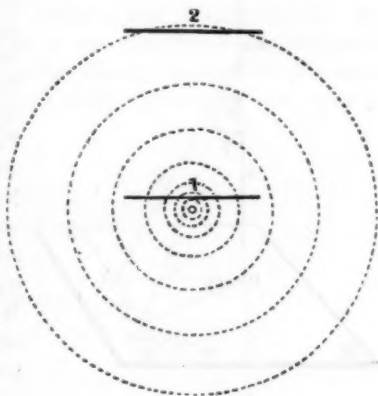


Fig. 2.

gende Ueberlegung Rechenschaft geben. Wenn ein Strom durch einen gerade ausgespannten Draht fließt, so haben die Kraftlinien die Form von concentrischen Kreisen, deren Ebenen senkrecht zum Draht stehen und deren Mittelpunkte im Draht selber liegen.

In Fig. 2 sei ein solches System von Kraftlinien dargestellt. Im Mittelpunkt hat man sich den gerade ausgespannten Draht senkrecht zur Zeichnungsebene zu denken. Betrachten wir nun eine Nadel, welche in dieser Ebene liegt und den Draht rechtwinklig kreuzt, wie das bei den Versuchen, welche uns beschäftigen, der Fall ist. Nehmen wir an, dass die Nadel in Anbetracht der Kleinheit ihrer Masse



das Feld nicht wesentlich modificirt. Um die Wirkung in einem Punkt der Nadel zu erhalten, haben wir die Kraft, deren Richtung den Kreis tangirt, der durch den betreffenden Punkt geht, auf die Längsaxe der Nadel zu projiciren. Die Gesamtwirkung auf die Nadel setzt sich aus allen Componenten zusammen, welche auf diese Weise ermittelt werden können. Bei einer gegebenen Distanz der Nadel sind also für alle ihre Punkte die Feldstärke und die Feldrichtung zu berücksichtigen. Liegt die Nadel sehr nahe beim Drahte, wie in Stellung 1 der Figur, so sind die Verhältnisse bezüglich

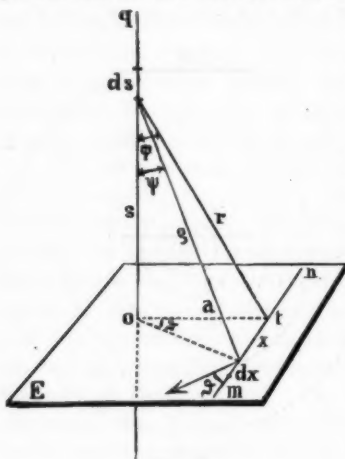


Fig. 3.

feldstärke günstig und bezüglich feldrichtung ungünstig. Liegt die Nadel weit vom Drahte, wie in Stellung 2, so sind umgekehrt die Verhältnisse bezüglich feldstärke ungünstig und bezüglich feldrichtung günstig. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass es für eine gegebene Nadellänge irgendwo ein Maximum der Wirkung gebe, und es lässt sich in der That dieses auch mathematisch nachweisen.

In der Ebene  $E$  liege in der Richtung  $mn$  die Nadel. Die Richtung des Stromes sei  $oq$ , senkrecht zu  $E$ , und  $ot$  stehe auf beiden Richtungen senkrecht. Es bezeichne ferner  $t$  die Mitte der Nadel, welche wir als unendlich dünn voraussetzen. Die Distanz eines Punktes der Nadel von ihrer Mitte aus sei  $x$ . Dann ist, abgesehen von Constanten, die Wirkung eines Stromelementes  $ds$  im Abstände  $s$  auf ein Theilchen  $dx$  der Nadel im Abstände  $x$ , nach dem Biot-Savart'schen Gesetze:

$$\frac{ds dx \sin \psi}{r^3}.$$

Diese Wirkung ist dargestellt durch den Pfeil, und fällt immer in die Ebene  $E$ . Von ihr haben wir die Componente

nach der Richtung  $mn$  zu nehmen, also den Ausdruck noch mit  $\cos \vartheta$  zu multipliciren. Die Wirkung des Stromes auf das Element wird also sein:

$$(1) \quad \int_{s=0}^{s=\infty} \frac{\sin \psi \cos \vartheta \, dx \, ds}{\varrho^3}.$$

Diese Wirkung kann nun eine gewisse Grösse nicht übersteigen, nämlich das Maass der Sättigung. Bezeichnen wir also die Sättigung für die Einheit der Länge mit  $\mu$ , so ist die Sättigung für ein Element  $\mu \, dx$ . Denken wir uns jetzt ein solches Element an der Stelle  $t$  und berechnen wir, für welchen Werth des Abstandes  $a$  von dem Strom die Sättigung erreicht wird. Dieser gesuchte Werth von  $a$  sei  $\beta$ , dann haben wir im obigen Ausdruck einfach  $\vartheta = 0$ ,  $\varrho = r$ ,  $\psi = \varphi$  zu setzen und wir erhalten:

$$\int_{s=0}^{s=\infty} \frac{\sin \varphi \, dx \, ds}{r^2} = \mu \, dx$$

oder:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin \varphi \, ds}{r^2} = \mu.$$

Beachtet man, dass:

$$r = \sqrt{a^2 + s^2}, \quad \sin \varphi = \frac{a}{\sqrt{a^2 + s^2}}$$

sind, und führt man die Integration aus, so folgt die sehr einfache Relation:

$$(2) \quad \beta = \frac{1}{\mu}.$$

Dieser Werth  $\beta$  ist also der Abstand, in welchem ein Element, das sich in der Ebene  $E$  auf  $ot$  verschiebt, indem es beständig zu  $ot$  senkrecht bleibt, die stärkste Magnetisirung erhält. Kommt es näher an den Draht heran, so kann sein Magnetismus nicht mehr gesteigert werden. Nun wollen wir uns wieder die Nadel denken, und annehmen, sie befinde sich in einer Entfernung  $a$ , welche kleiner ist als das eben gefundene  $\beta$ .

Dann können noch weitere Elemente gesättigt werden, und wir wollen denjenigen Werth von  $x$ , bis zu welchem Sättigung eintritt, mit  $\xi$  bezeichnen. Um für den gegebenen Abstand  $a$  dieses  $\xi$  zu berechnen, haben wir einfach den Ausdruck (1) gleich  $\mu dx$  zu setzen.

Dieser Ausdruck lässt sich aber leicht berechnen. Es ist nämlich:

$$\sin \psi = \frac{\sqrt{a^2 + x^2}}{\sqrt{a^2 + x^2 + s^2}}, \quad \cos \vartheta = \frac{a}{\sqrt{a^2 + x^2}},$$

$$\varrho = \sqrt{a^2 + x^2 + s^2}.$$

Wir erhalten somit:

$$\int_{s=0}^{s=\infty} \frac{a dx ds}{(a^2 + x^2 + s^2)^{3/2}} = \frac{a dx}{a^2 + x^2} \left[ \frac{s}{\sqrt{a^2 + x^2 + s^2}} \right]_{s=0}^{s=\infty}$$

und, da der Klammerausdruck 1 ist, so ist das Integral

$$(3) \quad = \frac{a dx}{a^2 + x^2}.$$

Dieses soll also für  $x = \xi$  gleich  $\mu dx$  sein, was die Relation gibt:

$$\frac{a}{a^2 + \xi^2} = \mu,$$

woraus dann mit Berücksichtigung von (2) folgt:

$$(4) \quad \xi = \sqrt{a(\beta - a)}.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass alle Punkte, für welche noch Sättigung eintritt, auf einem Kreise liegen, dessen Durchmesser  $\beta$  ist, und der durch den Punkt 0 geht.

Heissen wir die halbe Länge der Nadel  $p$ , so tritt bei einer Distanz  $a$  für alle Werthe von  $x=0$  bis  $x=\xi$  Sättigung ein, für die Werthe von  $x=\xi$  bis  $x=p$  dagegen nicht. Die Gesamtwirkung auf die ganze Nadel setzt sich also zusammen aus zwei Theilen. Im ersten ist überall Sättigung, und auf jedes Element ist die Wirkung  $\mu dx$  oder  $dx/\beta$ . Im zweiten Theil ist die Wirkung auf jedes Element gleich dem vorhin berechneten Ausdruck (3), und wenn wir die Gesamtwirkung  $K$  nennen, so haben wir:

$$K = \int_0^{\xi} \frac{dx}{\beta} + \int_{\xi}^p \frac{a dx}{a^2 + x^2},$$

$$(5) \quad K = \frac{\xi}{\beta} + \arctan \frac{p}{a} - \arctan \frac{\xi}{a}$$

Um nun zu wissen, bei welcher Distanz  $a$  ein Maximum der Gesamtwirkung eintritt, bilden wir den Differentialquotienten nach  $a$  und setzen ihn gleich Null. Vorerst müssen wir aber in die Gleichung für  $\xi$  seinen Werth aus (4) einsetzen. Die Ausführung der Rechnung ergibt:

$$(6) \quad \frac{\beta - a}{\beta^2 a} = \frac{p^2}{(a^2 + p^2)^2}.$$

Diese Bedingungsgleichung für  $a$  ist vom 5. Grad, und hat jedenfalls eine reelle positive Wurzel, wenn  $2p > \beta$  ist. Es ist somit gezeigt, dass in der That ein Maximum eintreten kann, wenn die Nadel länger ist als die Distanz, bei welcher für das mittlere Element die Sättigung eintritt. Ist die Nadel kürzer, so zeigt eine einfache Betrachtung, dass sie vollständig gesättigt wird, sobald sie ganz innerhalb des Kreises liegt, der durch die Gleichung (4) dargestellt wird.

Dieses zeigt zur Genüge, dass in der Magnetisierungsart mit dem geradlinigen Draht ein erschwerendes Moment liegt. Es war daher angezeigt die Sache mit der andern Art, also mit Hilfe einer Magnetisirungsspule zu verfolgen, weil es hier möglich wird, die zu magnetisirenden Nadeln oder Stäbe in ein homogenes Feld zu bringen.

Hier war es nun nicht schwer anomale Magnetisirungen zu erhalten, allein es war mir nicht möglich, so scharf ausgesprochene Gesetzmässigkeiten wie sie Savary, Hankel und von Liphart aufstellten, zu constatiren. Es geschah meistens, dass Entladungen von ganz gleicher Quantität (am ballistischen Galvanometer gemessen), bei einem und demselben Potential, auf Nadeln von genau gleichen Dimensionen und demselben Härtegrad, sehr verschiedene Wirkungen ausübten. Diese Verschiedenheit betraf sowohl die Stärke der Magnetisirung als auch den Sinn derselben, und viele Versuche, welche ich in der Hoffnung anstellte, einige Regelmässigkeit in die Erscheinung zu bringen, hatten leider nicht den gewünschten

Erfolg. Ein Versuch mag indessen erwähnt werden, da er einiges Interesse bietet. Da die Electricitätsmenge, welche in den Flaschen zur Entladung angesammelt wird, dem Producte der Capacität und des Potentials gleich ist, so kann man eine gegebene Quantität dadurch erhalten, dass man die Capacität gross und das Potential klein, oder umgekehrt die Capacität klein und das Potential hoch wählt. Mit Hilfe eines ballistischen Galvanometers kann man die Verhältnisse leicht so herausprobiren, dass die Mengen in beiden Fällen genau gleich gross werden. Indem ich nun mit zwei solchen Entladungsarten magnetisirte, zeigte sich sehr deutlich, dass der in dünnen Nähnadeln erzeugte Magnetismus, seinem absoluten Werthe nach, bei grosser Capacität und kleinem Potential viel stärker war als bei kleiner Capacität und grossem Potential. Je dicker die Nadeln gewählt wurden, um so mehr schienen sich die Unterschiede zu verwischen.

Da es mir nicht möglich schien, auf dem betretenen Weg sichere Gesetzmässigkeiten für diese complicirten Erscheinungen zu erhalten, so glaubte ich, der Sache dadurch näher zu kommen, dass ich zu ermitteln suchte, wie sich im Innern des Stabes die Vertheilung des Magnetismus unter Einwirkung der Entladung gestaltet. Die Methode, welche mir, trotz der Einwände, die man berechtigt ist, gegen sie zu erheben, geeignet schien, diese Frage zu beleuchten, ist die, welche Jamin zuerst für gewöhnliche durch Strich oder galvanischen Strom erhaltene Magnete anwendete. Sie besteht darin, dass der zu untersuchende Magnet schichtenweise durch eine Säure abgeätzt wird, wobei nach jeder Abätzung sein Magnetismus bestimmt wird. Es handelte sich dabei für mich wesentlich darum, den Unterschied festzustellen, der zwischen der Magnetisirung durch einen constanten Strom und derjenigen durch eine Entladung stattfindet. Die Resultate, welche ich mit Hilfe dieses Vorganges erhalten habe, hielt ich für neu, bis ich soweit die Arbeit abgeschlossen hatte, wie sie jetzt vorliegt. Dabei war mir aber eine Arbeit von Clavierie entgangen, welcher diese Methode schon auf die Magnetisirung mit Entladungen angewendet hatte.<sup>1)</sup> Diese Abhandlung ent-

1) Clavierie, *Compt. rend.* 101. p. 947. 1885.

hält ein einziges Beispiel, welches mit meinen Versuchen übrigens nicht vollkommen übereinstimmt, wie man sehen wird.

Zu meinen Versuchen construirte ich einen Apparat, der es ermöglichte, gleich nachdem die Entladung vorbeigegangen war, den Magnetismus zu bestimmen, ohne dass der Stab vorerst irgend einer Manipulation unterworfen wurde. Es hat sich diese Vorsichtsmaassregel als sehr nothwendig erwiesen, da Erschütterungen die Resultate wesentlich compromittiren können.

Die Methode zur Bestimmung des Magnetismus war wider die von van Rees, und ohne auf die Construction des Apparates einzugehen, fügen wir noch bei, dass weder die Aufstellung desselben noch die Manipulationen während der Versuche einen störenden Einfluss des Erdmagnetismus befürchten liessen.

Da es sich vorderhand nur um qualitative Versuche handelte, welche den Unterschied der Magnetisirung durch Entladungen gegenüber derjenigen durch den constanten Strom scharf feststellen sollten, so wurden keine Messungen der Capacitäten, der Potentiale und des Selbstinductionscoefficienten vorgenommen. Die Batterie war mit einer Maassflasche verbunden, welche annähernd die Stärke der Ladungen gab. In dem Schliessungsbogen befand sich ein Auslader mit zwei Kugeln, welcher es möglich machte, den Schliessungsbogen entweder vollständig metallisch oder nur bis zur Schlagweite zu schliessen. Ausser dem eben beschriebenen Apparate konnten noch Widerstände oder Spulen zur Vermehrung der Selbstinduction eingeschaltet werden. Der Stahl, welcher zur Verwendung kam, war theils Stahldraht, theils Silberstahl, wie er im Handel vorkommt, theils speciell zu magnetischen Zwecken hergestellter Stahl aus den Eisenwerken von Pinat & Cie. in Allevard. Die Stäbe waren überall, wo es nicht besonders bemerkt ist, lang im Verhältniss zu ihrem Durchmesser (megapolar nach Jamin). Vor dem Gebrauch wurde jedes Stück mit grösster Sorgfalt auf Kohlenfeuer ausgeglüht und bisweilen in Wasser gehärtet. Nur solche Exemplare kamen zur Verwendung, welche vor dem Versuche keine Spur von Magnetismus erkennen liessen.

Der Gang der Versuche war nun der, dass ein solcher

Stab im eben genannten Apparat magnetisirt und sofort sein remanenter Magnetismus bestimmt wurde. Hierauf wurde er auf Milligramm genau gewogen und die Auflösung in Salzsäure begonnen. Nach jeder Abätzung wurde der Stab gewaschen und sein Magnetismus und sein Gewicht wieder bestimmt. Dieses wurde fortgesetzt, bis der Stab zu einem ganz dünnen Faden abgeätzt war, und sei hier gleich bemerkt, dass alle Stäbe mit der grössten Gleichmässigkeit in allen

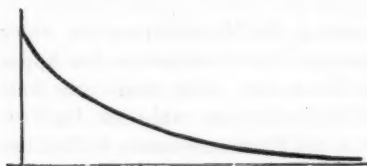


Fig. 4.

Punkten ihrer Oberfläche durch die Säure angegriffen wurden. Sie blieben von Anfang bis Ende vollkommen cylindrisch. Auch sei gesagt, dass durch das Auswaschen und Trocknen keine Störung erwuchs,

denn vor dem Beginn des Aetzens versicherte ich mich, dass eine solche Manipulation keine Veränderung hervorbrachte.

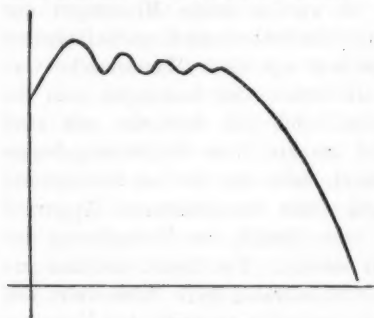


Fig. 5.

Bei dünnen Stäben konnten bis zu 60, bei dicken bis zu 100 Bestimmungen gemacht werden.

Als erste Versuchsreihe wurde die Magnetisirung mit constanten Strömen von einer Stärke bis zu 5 Ampères erzeugt. Es wurde dabei stets dafür gesorgt, dass beim Schliessen und Oeffnen des Stromes die Intensität

nur allmählich zu- und abnahm. Die Resultate, welche mit dem Aetzverfahren erhalten wurden, waren in ihrem Wesen immer dieselben, und Fig. 4, welche durch 50 Beobachtungen gewonnen ist, stellt ein Beispiel dar. Als Abscissen sind die abnehmenden Gewichte des Stabes und als Ordinaten die Magnetismen, normale oder positive nach oben, anomale oder negative nach unten abgetragen. Hier fiel der Magnetismus immer normal aus, und beim successiven Aetzen nahm er in einem fort gleich-

mässig ab. Alle angewendeten Stäbe zeigten dieses Verhalten, und es wurde kein einziges Mal eine Ausnahme beobachtet.

Ganz anders gestalteten sich die Verhältnisse bei der zweiten Versuchsreihe, die mit gewöhnlichen Entladungen an- gestellt wurde. Die Fig. 5, 6 und 7 stellen getreu drei cha- rakteristische Beispiele unter vielen dar, die erhalten worden sind. Bei dem ersten wurde ein Stück ausgeglühten Stahl- drahtes, 60 mm lang und 1,5 mm dick, magnetisirt. Die Batterie hatte siebzehn Flaschen, die Maassflasche war auf 1 mm gestellt und die Ladung war 50. Die Entladung erfolgte, in- dem die Kugeln des Ausladers einander bis zur Berührung genähert wurden. Bei Fig. 6 waren die Verhältnisse gleich,

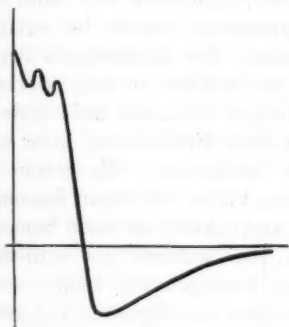


Fig. 6.

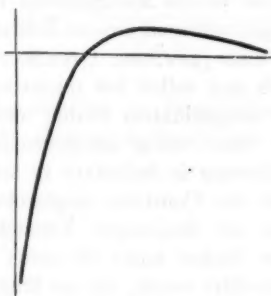


Fig. 7.

nur hatte der Stahl andere Dimensionen. Er war ausgeglüht, 70 mm lang und 5 mm dick.

Die Curve 5 verläuft ganz oberhalb der Abscissenaxe, der freie Magnetismus war also niemals anomal, bei der Curve 6 dagegen hatte der freie Magnetismus nach Wegnahme einer gewissen Dicke des Stahles sein Vorzeichen umgekehrt. Für die Fig. 7 endlich war der freie Magnetismus am Anfang schon anomal, und er wurde in einer gewissen Tiefe als normal gefunden. Hier hatte die Batterie nur dreizehn Flaschen und die Entladung war dadurch erfolgt, dass die Kugeln des Ausladers einander nur bis zur Schlagweite genähert worden waren. Der Stahl war ausgeglüht und hatte dieselben Di- mensionen wie der für Fig. 5. Die Curve 5 ist durch 44 Punkte,



die Curve 6 durch 36 und die Curve 7 durch 27 Punkte bestimmt worden.

Die auf- und absteigenden Theile dieser Linien weisen jedenfalls auf äusserst complicirte Lagerungsverhältnisse der Elementarmagnete hin. In den Theilen oberhalb der Abscissenaxe bedeutet ein Steigen der Curve, dass in der entsprechenden Schicht, welche weggeätzt worden ist, der Magnetismus negative oder anomale Polarität hatte, ein Fallen der Curve deutet dagegen auf eine normale Polarität in der entsprechenden Schicht.

In einigen Fällen, wo gehärteter Stahl zur Verwendung kam, zeigte sich, dass der freie Magnetismus, welcher sich gleich nach der Entladung vorfand, allmählich und ohne dass irgend welche Manipulation vorgenommen wurde, bei ruhigem Liegen während einiger Zeit abnahm. Der Magnetismus strebte so einer gewissen Grenze zu, bei welcher er dann stationär blieb und selbst bei längerem Liegen sich nicht mehr änderte. Bei ausgeglühtem Stahle wurde diese Erscheinung nicht oder nur sehr wenig ausgesprochen beobachtet. Es wurde die Auflösung in Salzsäure in solchen Fällen nur dann begonnen, wenn die Constanz eingetreten war. Auch sei noch bemerkt, dass bei denjenigen Versuchen, bei welchen die Auflösung eines Stabes mehr als einen Tag beanspruchte, immer genau controllirt wurde, ob der Magnetismus am folgenden Tag genau gleich gefunden wurde, wie ihn die letzte Bestimmung tags zuvor bei Unterbrechung der Beobachtungen ergeben hatte.

Sodann machte ich noch einige Versuche mit der ersten Savary'schen Methode, also mit dem geradlinig ausgespannten Draht, um zu sehen, ob hier auch diese schichtenweise Magnetisirung eintrete. Es hat sich das in der That auch gezeigt, und die Curven, die durch Abätzen erhalten wurden, zeigten denselben Charakter wie die in den vorigen Figuren 5 und 6. Ich habe hier ein einziges Beispiel erhalten, bei welchem die Curve, nachdem sie unterhalb der Abscissenaxe gelangt war, nachher noch einmal über dieselbe hinauf kam, aber in diesem letzten Zweig waren die Magnetismen nur noch sehr schwach und nicht mehr mit voller Sicherheit zu bestimmen. Ich erwähne das aus dem Grunde, weil das einzige Beispiel, welches sich in der schon citirten Arbeit von Herrn Claverie be-

findet, durch eine Curve dargestellt werden müsste, welche viermal die Abscissenaxe schneiden würde. In meinen Beobachtungen zeigte sich also, mit Ausnahme dieses vereinzelt Falles, nie mehr als ein einziger Schnittpunkt mit der Abscissenaxe.

Nachdem ich auf die beschriebene Weise den Unterschied zwischen der Magnetisirung durch gewöhnliche Entladungen und der durch den constanten Strom festgestellt hatte, versuchte ich die Aspirationsentladung magnetisirend wirken zu lassen. Diese Versuchsweise hat zu Resultaten geführt, welche alle denselben Charakter trugen. Fig. 8 gibt ein Beispiel für Stahldraht von 60 mm Länge und 1,5 mm Dicke und eine Aspirationsentladung, bei welcher die Transformation sehr gross war. Die gewöhnliche Entladung betrug am Galvanometer gemessen

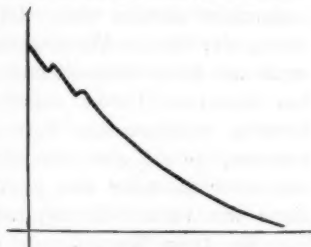


Fig. 8.

40, und wenn sie aspirirend wirkte, wurde die Electricitätsmenge auf 590, also beinahe auf das 15fache gesteigert. Hier ist nun auch eine schichtenweise Lagerung zu erkennen, wie bei den gewöhnlichen Entladungen, allein es besteht doch zwischen dieser Magnetisirung

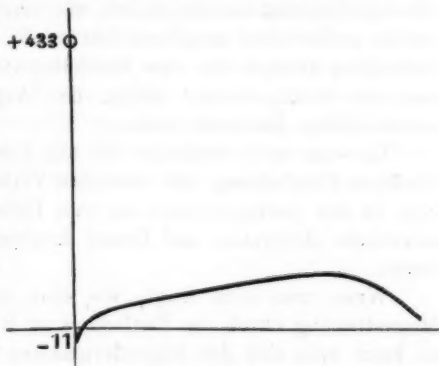


Fig. 9.

und derjenigen, welche wir in Fig. 4 für den constanten Strom erhalten haben, eine unverkennbare Aehnlichkeit. Einige Versuche haben sogar Curven ergeben, welche geradezu die Form derjenigen in Fig. 4 besaßen, und wenn am Eingange gesagt wurde, dass die Aspirationsentladung auf die Elementar-

magnete wie ein heftiger Stoss, vorwiegend in einem einzigen Sinne wirke, so mag das durch diese Versuche eine Bestätigung finden.

Sodann ging ich dazu über, zu untersuchen was für eine Wirkung eine gewöhnliche Entladung auf einen Stab ausübe, welcher vorher schon durch eine Aspirationsentladung magnetisirt worden war. Ich liess also zunächst eine Entladung der letzten Art magnetisirend wirken. Die Bestimmung ergab als freien Magnetismus + 433, was in der Fig. 9 durch den einzelnen Punkt angedeutet ist. Würde ich nun die Aetzung vorgenommen haben, so hätte ich eine Curve bekommen, welche etwa wie die von Fig. 8 verlaufen wäre. Ich liess aber nunmehr eine gewöhnliche Entladung in demselben Sinne wie vorher die Aspiration wirken. Das Resultat war, dass der freie Magnetismus nur noch - 11 war. Es hatte also die gewöhnliche Entladung scheinbar die Wirkung der Aspiration fast vollkommen weggewischt. Jetzt wurde das Aetzen begonnen und die Curve zeigt, dass nun die Vertheilung im Stabe eine vollständig andere geworden war. Dieses merkwürdige Resultat berechtigt, wie mir scheint, die Vermuthung, welche weiter oben ausgesprochen wurde, dass die gewöhnliche Entladung ähnlich wie eine Erschütterung auf die Elementarmagnete wirkt, welche infolge der Aspirationsentladung in einem labilen Zustande sind.

Es wird sich vielleicht die am Eingange dieser Arbeit erwähnte Erscheinung der störenden Veränderungen der Ruhelage in den Galvanometern bei den Untersuchungen über die electrische Aspiration auf Grund hiervon in Angriff nehmen lassen.

Wenn man sich fragt, wie eine solche schichtenweise Magnetisirung durch die Entladung zu Stande kommen kann, so kann man sich das folgendermaassen auslegen. Die erste Oscillation magnetisirt bis zu einer gewissen Tiefe, und wenn der Stab hinreichend dick genommen wird, so gelangt die Wirkung wahrscheinlich auch nicht bis zu der Axe des Stabes. Das kann sich dadurch erklären, dass die äusseren Schichten des Metalles auf die inneren eine Art Schirmwirkung ausüben. Die zweite Oscillation würde an und für sich weniger tief magnetisiren als die erste, und die ihr entsprechende Polarität

ist der bereits vorhandenen entgegengesetzt. Diese zweite magnetische Schicht wird die erste theilweise zerstören. Sie könnte aus folgendem Grund dieselbe vielleicht auch ganz vernichten und möglicherweise selber noch prädominirend wirken. Die maximale Intensität der zweiten Oscillation ist dem absoluten Werth nach kleiner als die der ersten. Nach den classischen Arbeiten von G. Wiedemann weiss man aber, dass, wenn ein Strom von einer beliebigen Intensität einen permanenten Magnetismus erzeugt hat, ein entgegengesetzter Strom von viel geringerer Intensität ausreicht, um diesen Magnetismus zu zerstören, und so könnte auch in unserem Fall die zweite Oscillation den permanenten Magnetismus der ersten Oscillation gänzlich vernichten und selber noch magnetisirend wirken. Für die weiteren Oscillationen treten dann dieselben Erscheinungen wieder ein. Der gesammte Magnetismus im cylindrischen Stab setzt sich schliesslich aus einer Reihe von coaxialen magnetischen Schichten mit abwechselnd entgegengesetzter Polarität zusammen. Die Lagerungsverhältnisse der Molecularmagnete sind, wie man sieht, für oscillatorische Entladungen jedenfalls äusserst complicirt, und sie werden auch wesentlich durch die Natur des Stahles, sowie durch seine Dimensionen bedingt sein. Eine weitere Complication bringt wohl noch die Hysteresis hinein, indem die Zeit, welche die Elementarmagnete gebrauchen, um sich in ihre jeweiligen Lagen einzustellen, möglicherweise im Vergleich zu der Schwingungsdauer der oscillatorischen Entladung gross ist.

**5. Ueber magnetische Ungleichmässigkeit  
und das Ausglühen von Eisen und Stahl<sup>1)</sup>;  
von A. Ebeling und Erich Schmidt.**

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Abth. II.)

Seit längerer Zeit sind in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Versuche im Gange, welche vergleichende Bestimmungen über die verschiedenen Methoden zur Untersuchung magnetischer Materialien bezwecken. Hierbei traten bald verschiedene Schwierigkeiten auf, deren wichtigste die Ungleichmässigkeit der Materialien ist.<sup>2)</sup>

Die Annahme, dass das technisch beste Eisen, welches schwedisches Schmiedeeisen, das homogenste und für magnetische Untersuchungen das geeignetste sei, bestätigte sich nicht. Eine bestimmte Sorte, die in einigen Stücken von hoher magnetischer Güte war, erwies sich in anderen unverhältnissmässig schlecht.

Es gab nun zwei Möglichkeiten, entweder das Material an sich war inhomogen, also für genaue Untersuchungen ungeeignet, oder die Behandlungsweise (es wurde so gut als möglich im offenen Holzkohlenfeuer ausgeglüht) war eine unzureichende.

In Bezug auf die chemischen und mechanischen Eigenschaften hat man Inhomogenität selbst in kleineren Stücken von Eisen nachgewiesen.<sup>3)</sup> Es liess sich also auch erwarten, dass sie magnetisch vorhanden seien. Aus der häufig gemachten Angabe, dass das Material gut ausgeglüht sei, darf man wohl

1) Auszug aus der Veröffentlichung in der Zeitschr. für Instrumentenkunde **16.** p. 77–87. 1896.

2) Vgl. den Bericht über die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Zeit vom 1. März 1894 bis 1. April 1895, Zeitschr. f. Instrumentenk. **15.** p. 331. 1895.

3) R. Hennig, Wied. Ann. **27.** p. 321. 1886; P. Gruner, Wied. Ann. **41.** p. 334. 1890; H. Wedding, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **39.** p. 1169. 1895.

schliessen, dass die Ansicht verbreitet ist, durch Ausglühen liessen sich diese Unregelmässigkeiten fortschaffen.

Theils um hierüber Aufschluss zu erhalten, theils um das brauchbarste Material zu finden, sind die folgenden Versuche angestellt worden, und zwar ist zunächst eine Reihe von Eisen- und Stahlstäben auf Gleichmässigkeit geprüft und dann untersucht worden, ob magnetisch inhomogene Materialien durch möglichst einwandfreies Ausglühen gleichmässig werden.

### 1. Prüfung der Gleichmässigkeit von Eisen- und Stahlstäben.

Zur Prüfung der magnetischen Gleichmässigkeit wurde ein Volljoch aus Stahlguss benutzt. Dasselbe hatte eine Länge von 18 cm, einen Querschnitt von  $2 \times 24$  qcm und einen inneren Luftraum zur Aufnahme der Magnetisirungsspule von 10 cm Länge, 6 cm Höhe und 6 cm Breite. Die innere Bohrung der Magnetisirungsspule besass einen Durchmesser von 1,5 cm und enthielt in ihrer Mitte die kleine, 1,5 cm lange Inductionsspule, welche den Stab eng umschloss. Zur Herstellung des magnetischen Schlusses dienten geeignete Backen aus Schmiedeeisen.

In diesem Volljoch wurden nun cylindrische Stäbe von 33 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser (die Wahl der Dimensionen ist eine willkürliche) auf Gleichmässigkeit geprüft, indem nacheinander verschiedene Stellen derselben eingespannt wurden. Bei den hier in Frage stehenden Versuchen wurden je drei Stellen geprüft, die Mitte und die beiden Enden der Stäbe; diese drei Stellen vertheilen sich ziemlich gleichmässig über die Länge der Stäbe. Alle drei Messreihen wurden dicht nacheinander angestellt, damit möglichst die gleichen Bedingungen für sie vorhanden waren. An jeder Stelle führte man die Hälfte eines cyklischen Magnetisierungsprocesses aus, indem man, ausgehend von der höchsten benutzten Intensität des magnetisirenden Stromes, stufenweise zu Null herunterging und nach Commutiren des Stromes wieder bis zur höchsten Stromstärke aufstieg. Man gelangte so zu der Beziehung zwischen der Induction  $\mathfrak{B}$  und der Feldintensität  $\mathfrak{H}$ , welche durch die in Fig. 1 schematisch dargestellte hysteretische Schleife geliefert wird. Beobachtet ist also jedesmal von der Schleife der Theil  $abc$ ; die zweite Hälfte  $cda$  ist fortgelassen, weil sie mit

der ersten fast genau übereinstimmte, wie mehrfache Versuche bestätigt haben. Es sind dann die Werthe negativer Induction ( $- \mathfrak{B}$ ) als positive Werthe in die Curven eingetragen, indem auch die zugehörigen Werthe von  $\mathfrak{H}$  positiv genommen sind, d. h. also, es ist die halbe Fläche  $abefa$  gezeichnet worden.

Die Wiederholung einer Bestimmung ergab im allgemeinen genau dasselbe Resultat; unwesentliche Abweichungen kamen jedoch zuweilen vor.

Zur Construction der Curven hat man die Werthe der Feldintensität  $\mathfrak{H}$  und der stufenweisen Aenderung  $\Delta \mathfrak{B}$  der Induction zu berechnen, welch' letztere durch die Aenderung des erregenden Stromes hervorgerufen wird und dem Ausschlag des ballistischen Galvanometers proportional ist.

Die Feldintensität  $\mathfrak{H}$  für die Mitte der Spule ist gegeben durch die Gleichung

$$\mathfrak{H} = 4 \pi n i \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \frac{r^2}{l^2}}},$$

won  $n$  die Windungszahl der magnetisirenden Spule pro Centimeter,  $l$  die Länge ihres Wicklungsraumes,  $r$  den mittleren Radius der Spule und  $i$  die Intensität des magnetisirenden Stromes bedeutet. Ferner ist

$$\Delta \mathfrak{B} = \frac{b w \alpha}{n_1 s}.$$

Hierin bedeutet  $w$  den Gesamtwiderstand des secundären Kreises,  $n_1$  die Windungszahl der secundären Spule,  $s$  den Querschnitt des Eisenstabes,  $b$  den Werth der Constante des ballistischen Galvanometers und  $\alpha$  den Ausschlag des Galvanometers, auf Bogenwerthe reducirt.

Durch Summirung der einzelnen  $\Delta \mathfrak{B}$  gewinnt man die Werthe der Induction  $\mathfrak{B}$  selber. Alle Daten wurden in absoluten Werthen des electromagnetischen C. G. S.-Systems ausgedrückt. Da es sich hier nur um relative Werthe handelt, soll nicht näher auf die Bestimmung der einzelnen Grössen eingegangen werden.

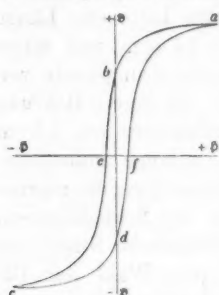


Fig. 1.

Ein vollkommener magnetischer Schluss ist wegen der Backen, die den Stab einklemmen, nicht zu erreichen; es war deshalb zu untersuchen, ob die aus dem Joch hervorragenden Enden der Stäbe die Messungen beeinflussten. Dass dies nicht der Fall war, wurde auf zwei Arten nachgewiesen.

1. Man schob eine Secundärspule über das aus dem Joch hervorragende Ende des Stabes und commutirte dann den Erregerstrom bei maximaler Stromstärke, d. h. man nahm die grösstmöglichen magnetischen Aenderungen im Innern des Joches vor; im Galvanometer, in dessen Kreis die Inductionsspule lag, zeigte sich dabei *keine* Ablenkung.

2. Ein Stab aus weichem schwedischen Schmiedeeisen von 28 cm Länge wurde nach und nach auf 18 cm verkürzt, sodass er schliesslich gerade in das Joch passte. In seiner ursprünglichen Länge und nach jeder Verkürzung wurde der Stab an ein und derselben Stelle, und zwar in der Mitte, geprüft. Die Curven, die bei den Längen 28, 23 und 18 cm erhalten sind, wobei der Stab möglichst genau an dieselbe Stelle gebracht wurde, stimmten vollkommen miteinander überein.

## 2. Resultat der Prüfung der magnetischen Gleichmässigkeit.

Eine grössere Anzahl von Stäben, theils ungeglüht, theils im offenen Holzkohlenfeuer geglüht, aus Schmiedeeisen, Walzeisen, Stahl, Gusseisen und Stahlguss wurden in der angegebenen Weise auf Gleichmässigkeit geprüft. Dabei fand man eine Reihe von Stäben, die verhältnissmässig wenig ungleichartig waren, andere zeigten bedeutende Unregelmässigkeiten. Die geringsten Verschiedenheiten zeigte das gegossene Eisen.

Von allen bisher untersuchten Stäben hat sich jedoch erst ein einziger, und zwar ein solcher aus Stahlguss, soweit die benutzte Untersuchungsmethode diesen Schluss gestattet, als merklich gleichmässig erwiesen.

Als Beispiel seien in Fig. 2 für einen Stab aus bestem weichen schwedischen Schmiedeeisen die an den drei verschiedenen Stellen gewonnenen Inductionsschleifen wiedergegeben; dabei entsprechen die ausgezogenen, gestrichelten und strichpunktirten Curven je einer der drei Stellen. Dieser Stab ist aus demselben Material hergestellt, das eingangs erwähnt wurde;



er ist der ungleichmässigste, der im Verlaufe dieser Untersuchungen aufgefunden ist. Weiter unten sind in Fig. 3—6 noch einige weitere Beispiele gegeben; jedoch sind dort nur für je zwei Stellen des Stabes die Curven gezeichnet.

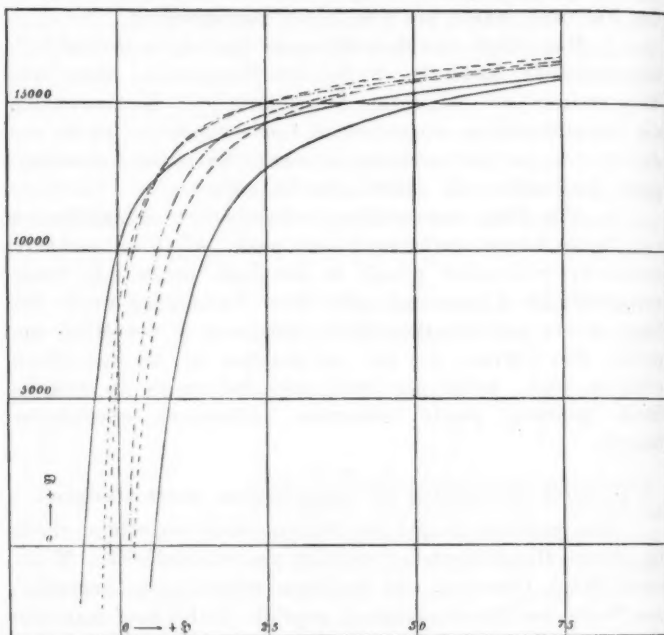


Fig. 2.

### 3. Ausglühen von Stäben.

Nachdem nachgewiesen war, dass fast alle Eisenstäbe magnetisch inhomogen waren, blieb zu untersuchen, ob diese Ungleichmässigkeiten durch irgend ein Ausglühverfahren entfernt werden können.

Es ist allgemein bekannt, dass Eisen durch Ausglühen magnetisch besser oder „weicher“ wird. Dies zeigt sich darin, dass der Energieumsatz durch Hysteresis, der dem Flächeninhalt der Inductionsschleife proportional ist, durch Ausglühen kleiner wird; in der Hauptsache liegt dies daran, dass der Werth der Coercitivkraft ein geringerer wird. Auch ändert

sich sowohl der Maximalwerth der Permeabilität, wie die Gestalt der Permeabilitätscurve, indem der Anstieg und Abfall der Inductionscurven für die niedrigen Werthe der Feldintensität ein steilerer wird.

Naturgemäss wird die Art des Ausglühens von\* Einfluss sein; man wird also ein magnetisch homogenes Material durch schlechtes Ausglühen auch verschlechtern können. Ein magnetisch recht gleichmässiger Stab aus Stahlguss, welcher so ausgeglüht wurde, dass das eine Ende auf ca. 1000° C. gehalten wurde, während das andere Ende gar nicht zum Glühen kam, zeigte jedenfalls nach dem Versuch sehr starke Unterschiede in den Curven.

Für den vorliegenden Zweck musste man mithin beim Ausglühen alle Theile der Stäbe gleichen Temperaturen aussetzen. Dazu bedurfte man eines Ofens mit gleichmässiger Temperaturvertheilung von genügender Dauer und mit langsamem Temperaturabfall.

Die ersten Versuche sind mit einem Gasofen angestellt, der demjenigen ähnlich war, welcher bei den pyrometrischen Arbeiten von Holborn und Wien in der Reichsanstalt benutzt wurde<sup>1)</sup>. Eingehende Versuche, an denen sich Hr. Diesselhorst betheiligte, zeigten, dass ein solcher Ofen, was Gleichmässigkeit der Temperaturverhältnisse betrifft, bei geeignetem Bau sehr wohl verwendbar wäre. Nach einer allgemeinen Annahme ist es aber nothwendig, das Material der hohen Temperatur lange Zeit hindurch auszusetzen, und dies war mit dem genannten Ofen nur unter Aufwand von sehr grosser Mühe zu erreichen. Ausserdem war eine langsame, gleichmässige Abkühlung mit Schwierigkeiten verbunden.

Um unter nach jeder Richtung geeigneten Bedingungen arbeiten zu können, wandte man sich an die Kgl. Porzellan-Manufactur mit der Bitte, in einem der dortigen grossen Oefen einige Stäbe ausglühen zu dürfen. Die Erlaubniss hierzu wurde auf das bereitwilligste gewährt, wofür Hrn. Director Dr. Heinecke auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei; den Hrn. Dr. Pukall und Marquardt sei für die freundliche Unterstützung bei den Versuchen ebenfalls bestens gedankt.

1) Holborn u. Wien, Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. p. 257, 296. 1892; Wied. Ann. 47. p. 107. 1892.

Das Ausglühen der Stäbe geschah bei den endgültigen Versuchen in folgender Weise: In der mittleren der drei übereinander liegenden Kammern eines cylindrischen Ofens von fast 4 m innerem Durchmesser war ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr von 150 cm Länge und etwa 1,5 cm lichter Weite horizontal so eingelegt, dass das offene Ende eben noch frei nach aussen ragte. Es war von einem Thonrohr umgeben, welches auf zwei Stössen von Chamottekapseln auflag, die zur Aufnahme der Porzellangegegenstände dienen. Das Thonrohr wurde beim Vermauern der Ofenöffnung mit eingemauert. In dem Porzellanrohr, nahe am geschlossenen Ende, also tief im Ofen, lag der auszuglühende Stab; derselbe lag flach im Rohre.

Um das Zuströmen frischer Luft abzuschwächen, wurde das Porzellanrohr durch einen Kork lose verschlossen; zur weiteren Beschränkung der oxydirenden Wirkung der Luft wurde vor den Stab ein beliebiges Stück Eisen in das Rohr gelegt, von jenem durch ein Thonrohr getrennt. Es wurde erreicht, dass die Oxydschichten der ausgeglühten Stäbe weniger als 0,01 mm betrugen.

#### 4. Temperaturverlauf und Temperaturvertheilung im Ofen der Königlichen Porzellan-Manufactur.

Um über die Temperaturverhältnisse des Ofens Aufschluss zu erhalten, benutzte man die von Holborn und Wien in der Reichsanstalt ausgearbeitete Methode der Messung hoher Temperaturen.<sup>1)</sup> Von dem Le Chatelier'schen Thermoelement, bestehend aus Platin und einer Legirung von Platin mit 10 Proc. Rhodium, befand sich der eine Draht im Innern eines 124 cm langen, capillaren Porzellanrohrs, die Rückleitung lag frei in dem umhüllenden Rohr, in dem sonst die Stäbe geglüht wurden. Die Löthstelle  $Pt/PtRh$  war an das innere Ende des Capillarrohres gebracht und liess sich mit diesem verschieben.

Die durch die Zuleitungen bedingten Contactstellen  $Pt/Cu$  und  $PtRh/Cu$  befanden sich bei diesem Versuche in einem Wasserbade, durch U-förmige Glasröhren gegen Wasser isolirt. Die Temperatur des Wassers blieb während des Versuchs, der über 50 Stunden dauerte, bis auf wenige Grade constant und betrug im Mittel 25° C. Auf diese Temperatur wurde

1) Holborn u. Wien, Wied. Ann. 56. p. 395. 1895.

die Nulllage des Messinstrumentes eingestellt. Dasselbe war ein d'Arsonval-Galvanometer der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, das von Holborn und Wien als Pyrometer gebraucht ist.<sup>1)</sup> Dasselbe gestattet direct die Temperatur der Contactstelle  $Pt/PtRh$  abzulesen.

Der *Temperaturverlauf* im Ofen war derart, dass die höchste beobachtete Temperatur von rund  $1000^{\circ}\text{C}$ . etwa 28 Stunden, nachdem der Ofen angefeuert war, erreicht wurde; die Beobachtungen wurden etwa 12 Stunden nach dem Anfeuern mit ca.  $270^{\circ}\text{C}$ . begonnen. Solange noch gefeuert wurde, kamen Schwankungen der Temperatur vor, welche durch das Aufschütten von Kohle und durch Abrosten hervorgerufen wurden. Während der übrigen ca. 36 Stunden nahm die Temperatur langsam und gleichmässig ab.

Die *Temperaturvertheilung* im Ofen wurde dadurch bestimmt, dass die Löthstelle  $Pt/PtRh$  in dem Porzellanrohr verschoben wurde.

Während des Anstieges der Temperatur begann der Raum von gleichmässiger Temperatur bei etwa 40 cm Abstand von der inneren Ofenwand, während der Abkühlung waren schon von 20 cm ab keine Temperaturunterschiede in dem Porzellanrohr nachzuweisen. Da die auszuglühenden Stäbe in einem Abstand von etwa 70—110 cm lagen (der Durchmesser des Ofens betrug, wie bereits angegeben ist, fast 4 m), so befanden sich mithin alle Theile derselben während des Glühens auf durchaus gleichmässiger Temperatur.

#### 5. Ergebniss der Glühversuche.

In dem Ofen der Kgl. Porzellan-Manufactur sind vier verschiedene Typen von Eisensorten in der angegebenen Weise ausgeglüht worden, und zwar congruente Stäbe von 33 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser:

1. aus schwedischem Schmiedeeisen,
2. „ Walzeisen,
3. „ Wolframstahl,
4. „ Stahlguss.

Von jedem Stabe kamen, wie in Abschnitt 1 beschrieben, drei Strecken von je 10 cm zur Untersuchung.

1) Holborn u. Wien, Wied. Ann. 56. p. 395. 1895.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 58.

Die Resultate sind in den Fig. 3—6 zusammengestellt, und zwar geben die Fig. 3a—6a die Inductionsschleifen vor dem Glühen, Fig. 3b—6b dieselben nach dem Glühen, nachdem die Oxydschicht von den Stäben mit Schmirgelpapier vorsichtig abgerieben worden war. In den Fig. a und b entsprechen jedesmal die gleichgezeichneten Curven gleichen Stellen des Stabes. Der Uebersichtlichkeit wegen sind jedesmal von den drei beobachteten Curven nur zwei, und zwar die am stärksten differirenden, gezeichnet.

Auch mit der Oxydschicht wurden die ausgeglühten Stäbe geprüft. Dabei war nur der schmiedeeiserne Stab gerade zu richten, und zwar um etwa 3 mm auf seine Länge von 33 cm. Das Richten geschah durch Biegen mit der Hand. Die Curven sind nicht mitgetheilt; dieselben weichen nur unwesentlich von den Curven b ab. Bemerkenswerthes über dieselben wird bei den einzelnen Stäben besprochen werden.

Beim Entfernen der Oxydschicht wurden auch bei den anderen Stäben die ganz geringfügigen Durchbiegungen entfernt. Der schmiedeeiserne und der Stahlstab waren vor dem Abdrehen im offenen Holzkohlenfeuer geglüht, die beiden anderen Stäbe sind so, wie das Material eingeliefert war, zum Abdrehen benutzt.

In allen vier Fällen wurde das Material, wie man erwartet hatte, weicher; am wenigsten geändert hat sich das Walzeisen. Hinsichtlich der erreichten Gleichmässigkeit ist Folgendes zu bemerken.

1. Der schmiedeeiserne Stab ist nach dem Glühen magnetisch fast ebenso inhomogen als vorher (vgl. Fig. 3a und 3b).<sup>1)</sup>

2. Der Stab aus Walzeisen war bereits vor dem Glühen ziemlich gleichmässig (vgl. Fig. 4a); ein etwas weniger regelmässiger Stab aus dem gleichen Material war leider verunglückt. Die mit dem ersteren gewonnenen Resultate sind deshalb weniger ausgeprägt. Vollkommene Gleichmässigkeit ist auch in Fig. 4b nicht vorhanden.

1) Dass dieses Resultat durch das Biegen des Stabes nicht beeinflusst ist, wurde inzwischen durch ein nochmaliges Ausglühen des Stabes nachgewiesen, wobei derselbe gerade blieb. Die in Fig. 3b angegebenen Unregelmässigkeiten sind erhalten geblieben, nur ist der Stab noch weicher geworden.

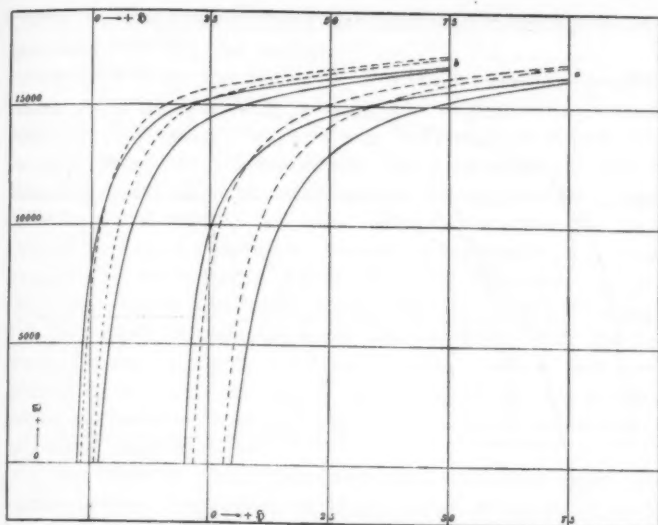


Fig. 3 a, b. Schmiedeeisen.

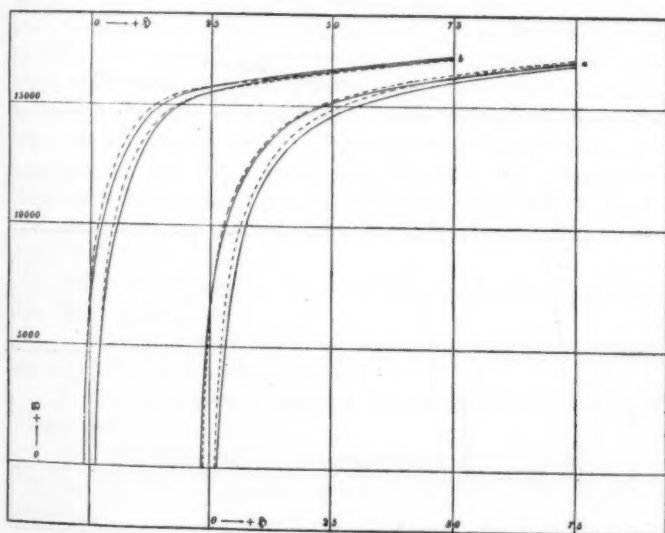


Fig. 4 a, b. Walzeisen.

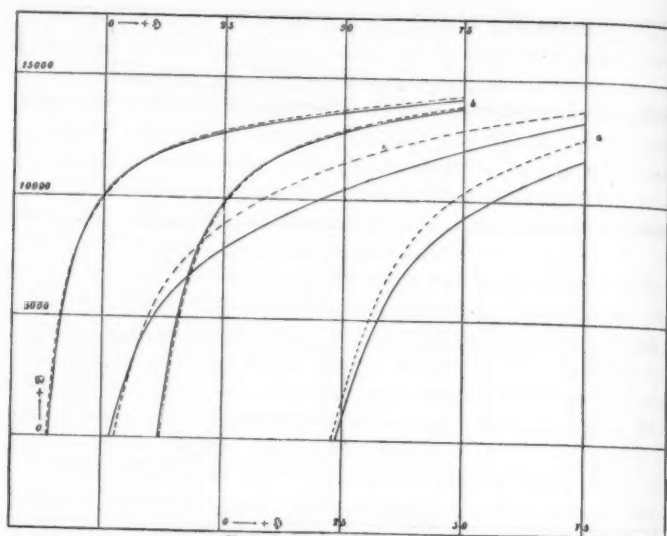


Fig. 5 a, b. Wolframstahl.

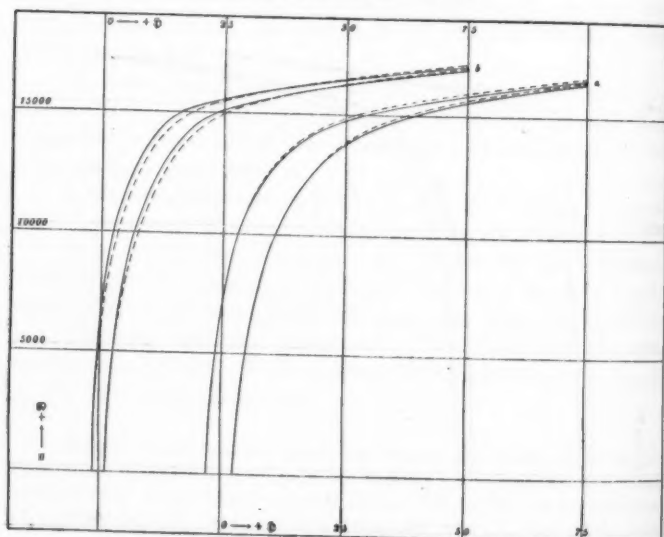


Fig. 6 a, b. Stahlguss.

3. Der Stahlstab ist durch das Ausglühen bedeutend besser geworden (vgl. Fig. 5a und b).

4. Der Stab aus Stahlguss war auch vor dem Glühen schon recht gleichmässig, ein weniger regelmässiger stand nicht zur Verfügung. Es kam hier hauptsächlich darauf an, zu untersuchen, in welcher Weise das Ausglühen auf dieses Material wirkt. Es ist schon vorher erwähnt worden, dass dasselbe durch Glühen bedeutend weicher geworden ist. Die Curven in Fig. 6b differiren stärker untereinander, als man gemäss Fig. 6a erwarten sollte; eine Controllbeobachtung an allen drei Stellen bestätigte jedoch durchaus dieses Resultat. Die hier nicht mitgetheilten, mit dem oxydirten Stab gewonnenen Curven stimmten sehr gut überein, sodass man annehmen muss, dass auf diesen Stab auch schon die geringfügige mechanische Bearbeitung des Richtens und Abschmirelins ungünstig eingewirkt hat.

Das Resultat der Glühversuche lässt sich etwa dahin zusammenfassen: Ausglühen von Eisen kann, wenn es wirklich gleichmässig geschieht, zuweilen vortheilhaft sein, wenn man ein gleichmässiges Material gewinnen will; dies zeigt der Stab aus Wolframstahl. Durch ungleichmässiges Glühen wird man das Material jedoch verschlechtern. Andererseits kann man nicht etwa jedes Material durch Glühen magnetisch homogen machen, wie dies in deutlicher Weise der schmiedeeiserne Stab zeigt. Ob in einem solchen Fall die magnetische Inhomogenität mit einer Unregelmässigkeit in der chemischen Zusammensetzung identisch ist, soll untersucht werden, nachdem einige weitere beabsichtigte Versuche mit den Stäben angestellt sind.

Nach dem Ergebniss der Versuche kann man die folgenden Sätze aufstellen:

1. Gleichmässiges Material liefert am wahrscheinlichsten ein sorgfältig überwachter Guss.

2. Gleichmässiges Ausglühen von Eisen ist in jedem Falle vortheilhaft.

3. Ungleichheiten im geschmiedeten Eisen konnten bei den angestellten Versuchen durch Ausglühen nicht beseitigt werden.



**6. Prüfung der magnetischen Homogenität von Eisen- und Stahlstäben mittels der electrischen Leitungsfähigkeit <sup>1)</sup>; von A. Ebeling.**

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Abth. II.)

In der voranstehenden Arbeit war die Prüfung der magnetischen Homogenität in der Weise ausgeführt, dass für je drei Strecken eines cylindrischen Stabes in einem geschlossenen Joch die hysteresische Schleife (Beziehung zwischen  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{S}$ ) aufgesucht wurde.

Diese Untersuchungsart erforderte sehr viel Zeit; auch musste bei jeder Bestimmung ein Stück von 10 cm geprüft werden, weil der innere Luftraum des Joches diese Länge besass, während es wünschenswerth war, noch kürzere Strecken der Untersuchung zu unterwerfen.

Nach den Literaturangaben übertreffen nun die Werthe der electrischen Leitungsfähigkeit für weiches Eisen diejenigen für weichen Stahl unter Umständen bis etwa 70 Proc. Hier nach konnte man erwarten, dass magnetische Unregelmässigkeiten sich auch in den Werthen der electrischen Leitungsfähigkeit bemerkbar machen würden. Diese Vermuthung bestätigte sich durchaus.

*Untersuchungsmethode.* Man schickte einen constanten Strom von höchstens 1 Amp. durch den zu prüfenden Stab und setzte zwei miteinander fest verbundene, im constanten Abstand von 4 cm stehende und mit  $\frac{1}{2}$  kg belastete Messingschneiden an verschiedenen Stellen des Stabes auf. Dieselben lagen mit einem Ballastwiderstand von 100 Ohm und mehr, einem ballistischen Galvanometer von 5,5 Ohm Widerstand und einem Ausschalter in einem Kreise.

Da der Querschnitt der Stäbe in allen Theilen gleich war, so mussten die Ausschläge des Galvanometers, die beim Schliessen des Kreises entstanden, den Widerständen der von den Schneiden eingeschlossenen Theile proportional sein. Dass

1) Abdruck aus der Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. p. 87—88. 1896.

der Uebergangswiderstand der Schneiden unmerklich klein war, wurde constatirt.

Die Schneiden wurden nach und nach von dem einen zum anderen Ende des Stabes und wieder zurück verschoben, um die Fehler infolge von Temperatur- und Stromänderungen möglichst zu beseitigen.

*Resultat.* Im ganzen sind etwa 40 Stäbe hinsichtlich der Vertheilung der electrischen Leitungsfähigkeit geprüft, etwa die Hälfte ist auch auf magnetische Homogenität untersucht worden. Ausführliche Angaben über die Versuche werden demnächst, nachdem einige besondere Punkte aufgeklärt sind, veröffentlicht worden; hier soll nur das allgemeine Resultat angegeben werden.

Aus den Versuchen geht hervor, dass diejenigen Eisen- und Stahlstäbe, welche geringe Unterschiede in den Werthen der electrischen Leitungsfähigkeit zeigen, auch geringe magnetische Inhomogenitäten besitzen. Der umgekehrte Satz, dass alle magnetisch homogenen Materialien auch Gleichmässigkeit in der Leitungsfähigkeit aufweisen, erleidet Ausnahmen. Wahrscheinlich hat man es in einem solchen Fall mit mechanischen Fehlern des Materials zu thun.

Die stärksten bisher gefundenen Unterschiede in der Leitungsfähigkeit zeigte der in Fig. 2 der vorstehenden Arbeit in seiner magnetischen Inhomogenität dargestellte Stab; dieselben betrugen etwa 15 Proc. Der in Fig. 6a daselbst angeführte, recht gleichmässige Stab aus Stahlguss zeigte nur Unterschiede der Leitungsfähigkeit bis zu 0,8 Proc.

Sollte es sich allgemein herausstellen, dass eine Messung der electrischen Leitungsfähigkeit an die Stelle der magnetischen Untersuchung treten kann, so wird sich die Prüfung magnetischer Materialien auf Homogenität sehr vereinfachen.

**7. Beitrag zur Kenntniss der Röntgen'schen Strahlung und der Durchlässigkeit der Körper gegen dieselbe; von Oskar Zoth.**

Im Verlauf einer Reihe von Aufnahmen photographischer Schattenbilder nach dem Röntgen'schen Verfahren im hiesigen physiologischen Institute ergab sich Gelegenheit zu Versuchen über die genauere Lage des Ausgangsortes der Strahlung an den verwendeten Crookes'schen Röhren, sowie zu Durchlässigkeitsversuchen an verschiedenen Materialien, die einerseits zur Annahme eines vorläufigen zahlenmässigen Vergleichsmaasses der Durchlässigkeit führten, andererseits die Wiederholung der Röntgen'schen Pulversuche betreffen.

Bei der geringen Kenntniss, die noch über das Wesen der neuen Strahlung besteht, dürfte vielleicht auch die Mittheilung an sich minder wesentlicher Versuchergebnisse gelegentlich Verwerthung finden können.

**I.**

**Zwei einfache Versuche zur Bestimmung des Ausgangsortes der divergenten Strahlung von Crookes'schen Röhren.**

In seiner ersten Mittheilung „Ueber eine neue Art von Strahlen“<sup>1)</sup> führt W. K. Röntgen „die Stelle der Wand des Entladungsapparates, die am stärksten fluorescirt, als Hauptausgangspunkt der nach allen Seiten sich ausbreitenden X-Strahlen“ an. „Die X-Strahlen gehen somit von der Stelle aus, wo nach den Angaben verschiedener Forscher die Kathodenstrahlen die Glaswand treffen.“

Bei allen gut wirkenden Crookes'schen Röhren verschiedener Form<sup>2)</sup>, die bei unseren Versuchen verwendet

1) Sitzungsberichte der Würzburger physik.-med. Gesellschaft 1895, Sonderabdruck, 2. Aufl., p. 10.

2) Dieselben wurden von dem hiesigen Glasmechaniker Hrn. G. Eger hergestellt.

wurden, zeigte sich nun inmitten der stark fluorescirenden Rohrwand gegenüber der Kathode stets ein dunkler, nicht sichtlich fluorescirender Fleck, zu welchem man an neuen Röhren oft deutlich ein violettes Lichtbündel von Kathodenstrahlen verfolgen konnte; in älteren, oft gebrauchten Röhren war diese letztere Erscheinung nicht mehr deutlich, jedoch der Fleck verblieb, solange sie wirksam waren. Besonders gut war derselbe an den birnförmigen Entladungsröhren von 7—15 cm Schlagweite ausgebildet.

Mit einer solchen Röhre grösserer Form von 17 cm Schlagweite und ebener Aluminiumkathode von 37 mm Durchmesser wurden die zu beschreibenden Versuche ausgeführt. Durch die Birne wurden die Entladungen eines Ruhmkorff'schen Funkeninductors von Keiser & Schmidt geschickt, welcher 330 Windungen der primären, 52 800 Windungen der secundären Spirale besitzt und mit zwölf Accumulatoren betrieben wurde.

Die Schärfe der Schattenbilder auf der lichtempfindlichen Platte von Objecten, die 1—2 cm und mehr von der Platte abstehen, bei verhältnissmässig kurzer Entfernung der strahlenden Röhre (10—25 cm Abstand der der Kathode gegenüberliegenden fluorescirenden Rohrwand) von der lichtempfindlichen Platte lässt zunächst vermuthen, dass die Hauptmasse der wirksamen Strahlung nicht von der ganzen fluorescirenden Wand des Rohres ausgeht, welches bei der verwendeten grossen Birne eine stark fluorescirende Fläche von etwa 30 cm<sup>2</sup> der Platte zugewendet hatte. Für einen verhältnissmässig eng begrenzten Ausgangsort der Strahlung sprach ferner die anscheinend radiäre Anordnung der Schatten höherer undurchlässiger Objecte, die ich zuerst bei der Aufnahme eines Gewichtssatzes bemerkt hatte.

Es wurde nun folgender Versuch angestellt: Auf einem Kreisrunden, für die Strahlung fast vollkommen durchlässigen Cartonblatte von 2 mm Dicke sind in einem Kreise von 7 cm Durchmesser 16 je 5 cm lange Bleistäbe von 3 mm Dicke vertical und in gleichen Abständen von einander aufgestellt. Ihre unteren Enden schliessen mit der unteren Fläche des Cartonblattes ab; im Centrum des Kreises befindet sich ein ebensolcher Stab. Diese Vorrichtung wurde auf

die in doppeltes schwarzes Naturpapier eingeschlagene lichtempfindliche Platte (Weisbrod) gesetzt und nun von oben her mit der erwähnten grossen Crookes'schen Birne aus einer Entfernung von 15 cm (der unteren fluorescirenden Rohrwand mit dem dunklen Flecke) eine halbe Stunde lang bestrahlt. Die Mitte des Kreises der Bleistäbe war dabei möglichst genau senkrecht unter die Mitte der Birne gebracht worden.

An der mit Pyrogallol-Pottasche-Entwickler hervorgerufenen Platte zeigen nun die 16 im Kreise gestellten Bleistäbe deutliche radiäre Schatten, nicht verwaschene circuläre Halbschatten, wie dies der Fall sein müsste, wenn die ganze fluorescirende Rohrwand Ausgangsort der die sichtbaren Schatten bedingenden Strahlung gewesen wäre. Der Bleistab im Centrum zeigt nur einen ganz kurzen, schwachen Schatten nach einer Seite hin. Das Centrum der Schattenradien des Kreises fällt nicht mit dem Mittelpunkte des Kreises zusammen, sondern liegt etwas excentrisch entgegen dem Schatten des centralen Bleistabes. Hieraus muss gefolgert werden, dass die Hauptmasse der divergenten Röntgen'schen Strahlung nur aus der Richtung von einem beschränkten Flecke der Rohrwand ganz nahe der Mitte der der Kathode gegenüberliegenden Seite des Rohres ausgeht. Diese Stelle entspricht aber dem früher erwähnten dunklen Flecke unserer Röhren, der bei der vorliegenden Birne nicht genau in der Mitte der Rohrbasis, sondern, da die Kathode zufällig etwas geneigt gegen die Rohraxe eingesetzt war, ein wenig excentrisch lag. Demgemäss fiel auch die Schattenfigur excentrisch aus, wenn der mittlere Bleistab unter die Mitte der Rohrbasis gebracht wurde.

Die Entfernung  $d$  des Ausgangsortes  $O$  der divergenten schattenwerfenden Strahlung von der lichtempfindlichen Platte lässt sich nun leicht finden. Stellt  $AB$  einen Bleistab von der Höhe  $h$  an der Peripherie des Kreises im Abstände  $BC = r$  vom Centrum vor, der einen Schatten  $BD = s$  wirft, dann ist

$$d = \frac{h}{s}(r + s);$$

woraus sich bei einer mittleren Schattenlänge  $s = 18$  mm rund  
 $d = 15$  cm,

die Entfernung der *Glaswand* der Crookes'schen Röhre mit dem dunklen Flecke als Abstand des Ausgangsortes der Strahlung von der Platte ergibt.

Ein Pendant zu diesem Versuche bildet der nachstehend beschriebene zweite. Wenn nämlich die Hauptmasse der Röntgen'schen Strahlung bei unseren Röhren wirklich hauptsächlich oder ausschliesslich vom „dunklen Flecke“ der Rohrwand ausging, so musste es für die Wirkung ziemlich gleichgültig erscheinen, wenn die Strahlung des stark fluorescirenden Theiles der Rohrwand in der Umgebung des dunklen Fleckes durch Verwendung einer passenden Blendung ganz ausgeschlossen wurde. Andererseits sollte, wenn nur eine stark fluorescirende Partie der Rohrwand zur Exposition verwendet wurde, keine oder nahezu keine Einwirkung zu erwarten sein.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Eine lichtempfindliche Platte (Weisbrod 13:18 cm) wurde in drei Zeiträumen von je 30 Minuten zu je einem Drittel ihrer Fläche exponirt, während die anderen zwei Drittel jedesmal durch 2 mm dicke Bleibleche bedeckt gehalten wurden. Als beliebige Objecte wurden jedesmal eine Ahornholzkugel (stark durchlässig), ein Glassieb (minder durchlässig) und ein gestanztes Blech (fast undurchlässig) aufgelegt. Bei der ersten Exposition wurde zur Bestrahlung die unveränderte gewöhnliche Anordnung benutzt, die Mitte der fluorescirenden Rohrbasis befand sich 15 cm oberhalb dem ersten Drittel der Platte. Bei der zweiten Exposition wurde an die Rohrbasis von unten bis auf eine Entfernung von 2—3 mm eine Bleiblechblendung von 17 mm Oeffnung so vorgeschoben, dass alles bis auf den dunklen Fleck inmitten der Rohrwand abgeblendet war; so wurde das zweite Drittel der Platte, wieder genau senkrecht unter die Blendung geschoben, exponirt. Zur dritten Exposition endlich wurde dieselbe Blendung vor einen stark fluorescirenden Theil der Rohrbasis gebracht, sodass die Mitte vollkommen verdeckt war, der dritte Abschnitt der Platte daruntergebracht und im übrigen in gleicher Weise verfahren, wie bei den beiden ersten Aufnahmen. Die Platte wurde mit Pyrogallol-Pottasche-Entwickler hervorgerufen und zeigte nun folgendes Bild:

Abtheilung A: Gewöhnliche Exposition.

Abtheilung B: Bestrahlung vom „dunklen Flecke“ aus. Die Wirkung ist eine Spur schwächer, die Contraste erscheinen jedoch, hauptsächlich auch infolge Fehlens von Halbschatten und unscharfen Rändern (Glassieb) erhöht.

Abtheilung C: Bestrahlung von einer gleich grossen Stelle der stark fluorescirenden Rohrwand aus. Fast gar keine Wirkung. Die vorhandene *schwache* Wirkung erklärt die Halbschatten und Unschärfen auf A.

Diese Ergebnisse stimmen sichtlich mit denen des erstbeschriebenen Versuches vollkommen überein.

## II.

Ueber die Durchlässigkeit der Körper gegen die Röntgen'sche Strahlung, verglichen mit der Durchlässigkeit von Zinn.

Es hat den Anschein, dass Untersuchungen über die Durchlässigkeit verschiedener Substanzen, insbesondere auch aus der Reihe der Krystalle<sup>1)</sup> gegen die Röntgen'sche Strahlung einerseits zur näheren Kenntniss dieser selbst und andererseits der untersuchten Substanzen einiges beitragen können. Doch steht der Ausdehnung solcher Untersuchungen ein Hinderniss in dem vorläufigen Mangel eines vergleichbaren Maasses der Durchlässigkeit und damit der wenn auch nur beiläufigen zahlmässigen Bestimmung derselben entgegen. Verschiedene photographische Aufnahmen, die selbst bei einer und derselben Versuchszusammenstellung zu verschiedenen Zeiten gemacht worden sind, ohne weiteres miteinander zu vergleichen geht nicht an, wenn man die veränderliche Wirksamkeit der Crookes'schen Röhren, die Einflüsse der Plattenbeschaffenheit und des Entwicklungsvorganges einigermaassen in Betracht zieht.

Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtendicke auf die Durchlässigkeit gegen seine Strahlung hat Röntgen<sup>2)</sup>

1) Vgl. C. Dölter: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Jahrg. I, 1896, Heft 3.

2) l. c. p. 348.

„photographische Aufnahmen gemacht, bei denen die photographische Platte bedeckt war mit Stanniolschichten von stufenweise zunehmender Blätterzahl“. Es lassen sich nun leicht Scalen von Stanniol bekannter Dicke herstellen, die alle Stufen der Durchlässigkeit gegenüber der Röntgen'schen Strahlung von der recht starken des einfachen Blattes bis zu der schon sehr geringen von 30-, 60- bis 100fachen Lagen aufweisen.

Das Stanniol erscheint mir deswegen besonders geeignet, als vorläufiges Vergleichsmaass der Durchlässigkeit zu dienen, weil bei den gewöhnlichen Dicken der im Handel erhältlichen Zinnfolien von 0,01 — 0,02 mm die Helligkeitsunterschiede der entsprechenden Schattenbilder auf der photographischen Platte von Blatt zu Blatt oder von zwei zu zwei Blättern bei passend gewählter Expositionszeit gerade noch gut bemerkbar sind, zweitens weil die Undurchlässigkeit bei zunehmender Blattzahl verhältnissmässig rasch zunimmt, sodass kein gar zu langer Scalenbereich erforderlich ist, drittens Zinnfolie bekannter und leicht bestimmbarer Dicke in ziemlicher Reinheit überall leicht zu beschaffen sein wird und Scalen daraus mit Leichtigkeit hergestellt werden können. Endlich erlaubt die Wahl dieses schon zu den undurchlässigeren Materialien zählenden Metalles als Einheit den Ausdruck der Durchlässigkeit für die meisten Körper durch ganze Zahlen, die doch nur für wenige (feste und flüssige) die Hunderte übersteigen werden, während in Bruchform nur die Durchlässigkeit einiger weniger schwerer Metalle ausgedrückt werden muss.

Zu meinen Versuchen wurde eine ziemlich reine Zinnfolie von 0,01 mm Dicke verwendet, die nur Spuren von Blei enthielt. Davon wurden schmale Streifen geschnitten und diese mittels arabischen Gummis auf einem dünnen Cartonblatte stufenartig übereinander geklebt, sodass die aufeinander folgenden Stufen um je ein, zwei oder mehr Stanniolblätter gegen die benachbarten anstiegen. Carton und das verwendete arabische Gummi sind in den benutzten Dicken so gut wie vollkommen durchlässig.

Die Durchlässigkeit verschiedener Substanzen im Verhältnisse zu Zinn lässt sich nun unter einer bestimmten Voraussetzung durch das Verhältniss



$$\frac{d}{d_1} = D$$

ausdrücken, wobei  $d$  die Dicke der untersuchten Substanz,  $d_1$  die Dicke desjenigen Theiles der Stanniolskala bedeuten, dessen Schattenbild auf dem Negative oder der Copie in der gleichen Helligkeit oder Dunkelheit erscheint, wie das Schattenbild der zu vergleichenden Substanz von der Dicke  $d$ . Die erwähnte Voraussetzung aber ist die, dass das Gesetz, nach welchem die Durchlässigkeit mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, für die verschiedenen Substanzen dasselbe sei wie für das Zinn. Dieses Gesetz ist für die Röntgen'sche Strahlung vorläufig noch nicht experimentell festgestellt. Es ist aber schwer vorstellbar, dass die Schwächung (Absorption, Diffusion) der Strahlung in aufeinanderfolgenden gleichdicken Schichten einer Substanz hier anders erfolgen sollte als in geometrischer Reihe abnehmend, wenn die Schichtdicke in arithmetischer Reihe zunimmt, somit die Schwächung in der ganzen Schichtdicke in einer Reihe zunähme, deren einzelne Glieder die jeweiligen Summen jener geometrischen Reihe vorstellen würden. Die Durchlässigkeit einer Schicht würde sich dann durch die Differenz dieser Summe gegen 1 (bez.  $J$ ) ausdrücken. Jedoch erscheint es für unsere Zwecke nicht nothwendig, auf die Natur dieses Gesetzes einzugehen, wenn sich nur feststellen lässt, dass die Vermehrung und Verminderung der Durchlässigkeit bei ab- und zunehmenden Schichtdicken bei Zinnfolie und anderen Substanzen in einem und demselben Verhältnisse stattfindet, mit anderen Worten, ob eine zwei-, drei-, viermal so dicke Schicht verschiedener Substanzen dieselbe Schwächung der Strahlung bedingt, wie eine zwei-, drei-, viermal so dicke Zinnschichte. In dieser Richtung mit Steinsalz, Doppelspath, Glimmer, Gyps, Glas, Holz und Wasser angestellte Versuche haben übereinstimmend ergeben, dass die einfache, doppelte, dreifache Schicht der gewählten Substanzen Schattenbilder lieferten, deren Helligkeitstöne mit den Schattenbildern der einfachen, doppelten, dreifachen entsprechenden Stanniolschichten am besten übereinstimmen. Darnach erscheint die Bestimmung der Durchlässigkeit im Verhältnisse zu Zinn als Einheit durch das Schichtdickenverhältniss  $d/d_1$  für alle Substanzen zulässig, für die

sich nicht etwa Abweichungen von der Regel herausstellen sollten.

Zur Bestimmung der Durchlässigkeit wird nun einfach in folgender Weise vorgegangen: Möglichst planparallele Schichten der zu untersuchenden Substanzen von bekannter Dicke, dickere Schichten von stark durchlässigen, dünnste Schichten von wenig durchlässigen Körpern, werden mit der Stanniolskala und möglichst nahe dieser auf der in lichtdichtem Umschlage von schwarzem Papiere eingeschlagenen lichtempfindlichen Platten, deren Gelatinseite nach oben gerichtet ist, angeordnet und von oben her aus nicht zu kurzer Entfernung (etwa 12—15 cm für Platten von 13:18 cm) von einer Crookes'schen Röhre bestrahlt. Die Expositionszeiten sind der Durchlässigkeit der verwendeten Substanzen und den zu erreichenden Effecten einigermaassen anzupassen und werden für durchlässigere Substanzen im allgemeinen kurz, für undurchlässigere länger gewählt werden müssen. Negativplatten mit ungleich dick gegossener Gelatinschichte sind zu verwerfen.

Die Vergleichung der Helligkeiten der Schattenbilder mit der Scala kann auf der Negativplatte oder auf der Copie, am besten auf beiden vorgenommen werden. Der Copirprocess gibt zugleich das Mittel an die Hand, jene mittleren Helligkeitsabstufungen für einzelne Fälle herzustellen, die die sicherste Vergleichung ermöglichen. Die zu vergleichenden Partien der Platte oder Copie werden am besten mit schwarzen Papierblättern bedeckt, in denen kleine kreisförmige oder rechteckige Oeffnungen von 6—8 mm Weite ausgestanzt sind. Die bekannte Vorsicht, mit dem Auge nur Helligkeitsvergleiche nebeneinanderliegender, nicht übereinanderliegender Felder vorzunehmen, darf nicht ausser Acht gelassen werden.

In den folgenden Tabellen sind die Daten einiger solcher Versuche zusammengestellt.  $d$  und  $d_1$  bedeuten die gleich durchlässigen Schichten der untersuchten Substanzen und der Stanniolskala in mm,  $D$  das Verhältniss  $d/d_1$ : die Durchlässigkeit, bezogen auf Zinn als Einheit. In der vierten Columnne ist noch die Dichte der betreffenden Materialien abgerundet verzeichnet.

## A. Flüssigkeiten.

	$d$	$d_1$	$D$	Dichte
1. Alkohol (Aethyl-, 95%)	24	0,04	<u>600</u>	0,81
2. Glycerin	24	0,08	<u>300</u>	1,26!
3. Wasser (destillirt)	24	0,08	<u>300</u>	1,00
4. Chlornatriumlösung (concentrirt)	24	0,18	<u>150</u>	1,20

## B. Amorphe Substanzen.

	$d$	$d_1$	$D$	Dichte
5. Korkholz	12,2	0,005 <sup>2)</sup>	<u>2450</u>	0,24
6. Ahornholz	4	0,005 <sup>2)</sup>	<u>800</u>	0,65
7. Wachs (weisses)	10	0,015 <sup>2)</sup>	<u>670</u>	0,97
8. Braunkohle	2,2	0,01	<u>220</u>	1,2
9. Ebonit	3	0,02	<u>150</u>	1,2 <sup>1)</sup>
10. Bein	3	0,06	<u>50</u>	2,1 <sup>1)</sup>
11. Solinglas	0,75	0,02	<u>37</u>	2,6 <sup>1)</sup>
12. Spiegelglas	1,75	0,06	<u>29</u>	3,1 <sup>1)</sup>

## C. Krystallsubstanzen.

	$d$	$d_1$	$D$	Dichte
13. Bergkrystall (1—2 mm)	2	0,06	<u>33</u>	2,6
14. Gyps	2,6	0,10	<u>26</u>	2,3
15. Steinsalz	4,75	0,20	<u>24</u>	2,1
16. Glimmer (Kali-)	0,6	0,04	<u>15</u>	2,8!
17. Kupfersulfat	3	0,20	<u>15</u>	2,3!
18. Doppelspath	2,1	0,16	<u>13</u>	2,7!

## D. Metalle.

	$d$	$d_1$	$D$	Dichte
19. Magnesium (Band)	0,18	0,005 <sup>1)</sup>	<u>36</u>	1,7
20. Aluminium (Blech)	0,5	0,02	<u>25</u>	2,7
21. Zinn (Folie)	1—20 Bl.	1—20	<u>1</u>	7,3
22. Cadmium (gehämmert)	0,13	0,14	<u>0,9</u>	8,67
23. Blei (gehämmert)	0,04	0,14	<u>0,29</u>	11,88
24. Gold (Blech)	0,05	0,18	<u>0,28</u>	19,33
25. Platin (Blech)	0,1	0,40	<u>0,25</u>	21,5

Diese Zusammenstellung soll nur die Verwerthbarkeit der Methode erläutern, und die erhaltenen Zahlen machen keinen

1) Dichten direct bestimmt.

2) geschätzt.

Anspruch auf grosse Genauigkeit, dazu müssten besonders für die durchlässigsten und die undurchlässigsten Materialien noch besondere Versuche mit sehr dicken und sehr dünnen homogenen Schichten, sowie Controllversuche mit den Schichtdickenverhältnissen  $D_1 : D_2 : D_3$  etc. durchgeführt werden. Immerhin können die vorstehenden, besonders weiter abstehenden Zahlen schon als vergleichbares Maass für die Durchlässigkeit der untersuchten 25 Materialien in Betracht gezogen werden. Aus dem Vergleiche mit den Dichten erhellt im allgemeinen der schon von Röntgen <sup>1)</sup> hervorgehobene Zusammenhang von Durchlässigkeit und Dichte. Nur unter den Krystallsubstanzen finden sich beträchtliche Ausnahmen <sup>2)</sup> von dieser Regel, was zuerst ebenfalls Röntgen <sup>3)</sup> für den Kalkspath, neuerdings Dölter <sup>4)</sup> für eine ganze Reihe von Mineralien festgestellt hat. Von den untersuchten Flüssigkeiten zeigt sich das Glycerin in Anbetracht seiner Dichte auffallend durchlässig.

### III.

#### Notiz zu den Röntgen'schen Pulverversuchen.

Die Untersuchung, ob Pulver von Substanzen weniger oder gleich durchlässig, wie die cohärenten Substanzen — gleiche Massen vorausgesetzt — gegenüber der Röntgen'schen Strahlung erscheinen, wurde schon von Röntgen zur Erörterung der Frage herbeigezogen, ob Brechung und Reflexion der neuen Strahlung in merklichem Maasse vorhanden sei oder nicht. <sup>5)</sup> Bei seinen Versuchen „mit fein pulverisirtem Steinsalz, mit feinem, auf electrolytischem Wege gewonnenem Silberpulver und dem zu chemischen Untersuchungen vielfach verwandten Zinkstaub“ fand Röntgen keinen merklichen Unterschied in der Durchlässigkeit der Pulver und der cohärenten Substanz.

1) l. c. p. 348.

2) In der Tabelle mit einem ! im vierten Stabe bezeichnet.

3) l. c.

4) l. c.

5) l. c. p. 350.

Bei fünf Substanzen, mit denen ich diese Pulversuche wiederholt habe, glaube ich nun doch einen, wenn auch geringen solchen Unterschied gefunden zu haben, der sich in einer durchwegs *geringeren* Durchlässigkeit der Pulver äussert.

Als cohärente Substanzen wurden zu den Versuchen folgende verwendet:

1. eine Steinsalzplatte von 2 mm Dicke (Spaltungsstück),
2. eine Alaunplatte von 5 mm Dicke (geschliffen),
3. eine Doppelspathplatte von 2,2 mm Dicke (Spaltungsstück),
4. eine Spiegelglasplatte von 1,3 mm Dicke,
5. eine Beinplatte von 1,8 mm Dicke.

Die zum Vergleiche verwendeten Pulver waren mit Ausnahme des Alaunpulvers, das von einem anderen Alaunkrystalle herrührte, von denselben Krystallen und Stücken erzeugt, aus denen die Platten hergestellt waren. Sie wurden in 2 cm hohe Messingröhren eingefüllt, die unten durch Cartonplättchen verschlossen waren; auf ebensolchen Plättchen desselben Cartons lagen die zu vergleichenden compacten Stücke. Die Pulverbehälter besaßen einen Durchmesser von 23,2 mm, also eine kreisförmige Grundfläche von 4,227 cm<sup>2</sup>. Die Berechnung der Pulvermengen, die den Dicken der zu vergleichenden compacten Substanzen, bezogen auf diese Fläche, entsprechen, ergibt sich aus den umstehenden Daten:

$$p = \frac{P \cdot f}{F},$$

worin  $P$  und  $F$  Gewicht und Fläche der Platten,  $f$  die Grundfläche der Pulverbehälter bedeuten.

Substanz	$P$ (g)	$F$ (mm <sup>2</sup> )	$p$ (g)
Steinsalz	1,090	231,6	1,989
Alaun	7,548	962,1	3,316
Doppelspath	1,621	262,0	2,614
Glas	3,565	864,0	1,743
Bein	1,198	325,6	1,556

Bei der Berechnung und Wägung wurden alle Werthe für  $p$  zum nächst *niedrigen* abgerundet, sodass die verwendeten Pulverquantitäten eher zu klein, als zu gross waren.

Zum Vergleiche mit jeder der compacten Substanzen wurden je zwei Pulverbehälter mit der entsprechenden gleichen Menge  $p$  der Pulver gefüllt, in einem Behälter wurde dieses nur lose aufgeschüttet und geebnet, in dem anderen mittels eines genau in das Rohr passenden Stempels durch Hammer-schläge zusammengepresst. Auf einer 15 cm unter einer Crookes'schen Birne von 8 cm Schlagweite befindlichen lichtempfindlichen Platte (Weisbrod 13:18 cm), die in doppeltes schwarzes Naturpapier eingehüllt war, wurden jedesmal zwei Substanzen aufgenommen. Die Expositionszeit betrug jedesmal 30 Minuten, zur Hervorrufung wurde frischer Metol-Hydrochinon-Entwickler nach Londe benutzt.

Dass die unter den Pulvern gelegenen Stellen der Platte sämtlich *etwas* dunkler als die Partien unter den compacten Substanzen erscheinen, ist schon bei übersichtlicher Betrachtung der Negative und ihrer Copien bemerkbar, noch deutlicher, wenn man schwarze Papierblätter mit kreisrunden Oeffnungen von etwa 8 mm Durchmesser auflegt, die nur die zu vergleichenden Stellen offen lassen. Bei dieser Betrachtungsweise bemerkt man auch — besser an den Copien als an der Negativplatte — einen kleinen Unterschied zwischen der Durchlässigkeit der losen und der gepressten Pulver: die gepressten scheinen etwas durchlässiger als die losen, sodass sich also übereinstimmend ergibt:

Compacte Substanz: durchlässig in bestimmtem Grade,  
gepresstes Pulver: etwas weniger durchlässig,  
loses Pulver: noch weniger durchlässig.

Beim Beine ist der Unterschied zwischen compacter Substanz und Pulver am geringsten, aber noch festzustellen, während sich hier der Unterschied zwischen den beiden Pulvern bei der gewählten Versuchsanordnung nicht mehr sicher ermitteln lässt.

Der Einwurf, dass etwa die Bestrahlung der (durchlässiger erscheinenden) Platten compacter Substanz stärker gewesen sei als die der Pulver, wird dadurch hinfällig, dass die Schattenbilder der Platten von der Mitte bis zum Rande des Negatives in der gleichen Helligkeit (Alaun, Glas) erscheinen und daher auch der periphere Theil des Schattenbildes der Platte, mit dem der Mitte nächstliegenden Theile der Schattenbilder des

Pulvers verglichen, dasselbe Ergebniss liefert. Vor allem spricht aber der gleichmässige Ton des Grundes der Platte dafür, dass sich innerhalb des in Betracht kommenden Bereiches noch keine merklichen Unterschiede in der Intensität der Bestrahlung geltend machten.

Aus den beschriebenen Versuchen scheint hervorzugehen, dass bei den gewählten Substanzen doch ein, wenn auch geringer Unterschied in der Durchlässigkeit von Platten und Pulvern gegenüber der Röntgen'schen Strahlung besteht, der im Sinne von minimalen Reflexionen oder Brechungen an den Partikeln des Pulvers gedeutet werden könnte. Die anscheinend etwas geringere Durchlässigkeit des losen Pulvers im Vergleiche zum gepressten würde sich recht gut in diese Erklärung fügen.

---

## 8. Die Härtescala in absolutem Maasse; von F. Auerbach.

### Einleitung.

Einer grossen Anzahl neuerer Vorschläge zum Trotz hat sich bis auf den heutigen Tag die bekannte Mohs'sche Härtescala als die einzige erhalten, welche in weiteren Kreisen als Grundlage für die Angabe von Härtewerthen benutzt wird. Dieses conservative Verhalten der Physiker, Mineralogen und Techniker ist im Wesentlichen der Ausfluss der richtigen Erkenntniss, dass eine wissenschaftliche Härtescala auch auf die Methoden von Seebeck, Franz, Pfaff, Turner, Grace-Calvert, Hugueny u. A. nicht gegründet werden kann, dass man sich also mit einer populären und praktischen Scala begnügen muss, und dass von diesem Gesichtspunkte aus die Mohs'sche Scala, wenigstens dem Anscheine und unseren bisherigen Kenntnissen nach, an Einfachheit und Brauchbarkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Das Alles ist nun anders geworden, seitdem es Hertz<sup>1)</sup> gelungen ist, eine Definition der Härte aufzustellen, welche sich in keinem wesentlichen Punkte von der bisherigen entfernt und doch alle Eigenschaften einer wissenschaftlich exacten Definition besitzt, und seitdem ich selbst<sup>2)</sup> eine Methode bekannt gemacht habe, mittelst deren man die so definirte Härte zunächst wenigstens für alle durchsichtigen Stoffe mit genügender, zum Theil sogar überraschender Genauigkeit bestimmen kann. Fast alle in der Mohs'schen Scala enthaltenen Stoffe sind aber durchsichtig, es steht also in soweit ihrer absoluten Auswerthung nichts im Wege, und es können dann an die Stelle der Nummern diejenigen Zahlen

1) Hertz, Verh. Berl. phys. Ges. 1882, p. 67; Verh. d. Ver. z. F. d. Gewerbefleisses 1882, p. 441; Ges. Werke 1, p. 174 (die erste Abh. ist bei Sammlung der Werke leider übersehen worden).

2) Auerbach, Göt. Nachr. 6. Dec. 1890; Wied. Ann. 43. p. 61, 1891; Rep. d. Phys. 27. p. 231; Smiths. Inst. Rep. 1891. p. 207 (1893).



gesetzt werden, welche die äusserste von den Stoffen ertragene resp. (was dasselbe ist) die eben schon zur Trennung der Theilchen führende Eindringungs-Beanspruchung, in  $\text{kg/qmm}$ , bedeuten. Um wirklich „absolut“ zu sein, müsste man die Zahlen allerdings in  $\text{g/qcm}$  ausdrücken, man würde dann aber unbequem grosse Zahlen bekommen, und es erscheint daher, ähnlich wie bei den electricischen Grössen, angezeigt, mit 100 000 zu dividiren, wodurch man in einen bequemen Zahlenbereich hineinkommt und überdies mit den bei anderen Festigkeits- und Elasticitätsangaben üblichen Einheiten im Einklange bleibt.

Dagegen sind drei andere, von einander unabhängige Umstände in vorherige Erwägung zu ziehen, weil jeder von ihnen der Aufstellung einer brauchbaren Härtescala eine eigenartige Schwierigkeit gegenüberstellt oder doch gegenüber zu stellen scheint.

*Erstens* nämlich enthält die Mohs'sche Scala Vertreter von jeder der beiden Klassen, in welche man die Körper nach ihrem Verhalten gegenüber kräftigen Beanspruchungen einteilen kann, *sie enthält theils spröde, theils plastische Körper*; insbesondere ist von mir<sup>1)</sup> nachgewiesen worden, dass Flussspath und Steinsalz der hier stattfindenden Beanspruchung gegenüber plastisch sind, und dass Kalkspath zwar noch spröde ist, aber schon hart an der Grenze der Plasticität steht; etwas ähnliches gilt, wie unten gezeigt werden soll, für Apatit. Im Princip findet nun freilich, wie nachgewiesen<sup>2)</sup> wurde, die gleiche Härte-Definition, nur mit etwas verschiedener Ausdrucksweise, auf die Körper beider Arten Anwendung; in der Praxis aber besteht der Unterschied, dass die möglichen Fehlerquellen bei plastischen Körpern ganz anderer Art sind, wie bei spröden. Glücklicher Weise zeigt eine Untersuchung dieser Fehlerquellen, dass die beiden erheblichsten unter ihnen einander entgegenwirken; der Umstand nämlich, dass man bei jeder einzelnen Belastung den Gesamtbetrag der Nachwirkung vielleicht nicht berücksichtigt, lässt zu grosse Werthe, der

1) Auerbach, Verh. d. Nat. Vers. Halle 1891, p. 46; Wied. Ann. 45. p. 262. 1892.

2) a. a. O., p. 264 f.

Umstand, dass man mit der Steigerung der Belastung den Anpassungs-Endwerth der Beanspruchung vielleicht noch nicht ganz erreicht hat, zu kleine Werthe erhalten. Schätzt man überdies die mögliche Grösse dieser Fehler ab, so gelangt man zu dem Ergebniss, dass die für beide Körperarten ermittelten Zahlen thatsächlich vollständig vergleichbar sind. Andererseits ist aber als günstig zu erwägen, dass, wenn die Scala Körper beider Arten enthält, sie damit auch ihre Befähigung offenbart, alle Körper, spröde wie plastische, auf sie zu reduciren.

*Zweitens* ist die Mohs'sche Scala *nicht aus isotropen, sondern aus krystallischen Körpern* gebildet. Dieser Uebelstand wiegt weit schwerer, weil die Erscheinungen bei Krystallen viel zu complicirt sind, als dass sich eine strenge Theorie derselben aufstellen und für die hier in Frage kommenden Messungen verwenden liesse; bei meinen Messungen habe ich daher den Ausweg gewählt, auf Grund einer Eigenschaft der Formel für isotrope Körper das analoge Verhalten der Krystalle in den massgebenden numerischen Beziehungen abzuleiten. Selbstverständlich muss man bei einem Krystalle die Fläche angeben, auf welche sich der Härte werth bezieht, eine Angabe, die bei der Mohs'schen Scala und bei Nummernangaben überhaupt, vielfach unterlassen wird. Im Folgenden ist jedoch, um mit andern Elasticitäts- und Festigkeitsangaben in Uebereinstimmung zu kommen, nicht die bez. Fläche, sondern die (auf ihr senkrechte) Beanspruchungsrichtung angegeben. Ein weiterer bei den Krystallen in Betracht kommender Punkt ist folgender. Wenn man auf eine Fläche eines spröden Krystalls einen Normaldruck ausübt, so stellt der schliesslich entstehende Sprung eine Trennung der Theilchen dar, deren oberflächliche Richtung allerdings ohne Weiteres gegeben ist, deren Fortpflanzungsrichtung in das Innere aber durch die Richtungen der geringsten Cohäsion, also der grössten Spaltbarkeit bedingt ist. Dem Einflusse, den dies auf die Härtemessung ausüben kann, würde die strenge Theorie natürlich Rechnung tragen, die unsrige kann es nicht thun, und so muss man sagen: der Werth, der sich ergibt, ist eben derjenige Werth, der einer normalen Beanspruchung dieser Fläche thatsächlich entspricht; damit ist

nichts gesagt, was sich nicht verantworten lässt. Man sieht leicht ein, dass die für verschiedene Flächen desselben Krystalls erhaltenen Werthe aus dem erörterten Grunde etwas weniger von einander abweichen werden, als sie eigentlich sollten, eben weil die Spaltbarkeit einen ausgleichenden Einfluss ausübt. Am besten wäre es hiernach, wenn die Härtescala nur isotrope Körper oder Krystalle ohne ausgezeichnete Spaltbarkeit enthielte; bei Körpern mit einer solchen hilft man sich dadurch, dass man die Spaltungsflächen selbst für die Beanspruchung wählt, was ja auch praktisch am bequemsten ist.

Uebrigens sei, um einem mehrfach gehörten Missverständnisse zu begegnen, darauf hingewiesen, dass das besprochene Bedenken sich nicht speciell auf die von Hertz und mir begründete Messmethode beschränkt, *sondern sich auf alle Methoden, insbesondere auf die Bohr- und Ritzmethoden erstreckt, einfach deshalb, weil alle diese Methoden, nach Weglassung ihrer unwesentlichen oder trübenden Componenten, und abgesehen von ihrer geringen Feinheit, mit unserem Verfahren identisch sind*; bei dem Ritzen entstehen eben auch fortwährend Sprünge, und ihr Auftreten ist ebenfalls durch die Spaltbarkeit mitbedingt.

*Drittens* muss gefordert werden, dass jeder Körper der Scala auch wirklich *wohldefinirt* sei, was bei der schwankenden chemischen Zusammensetzung vieler Mineralien vielleicht nicht der Fall ist (s. w. u.). Dass zur Vollständigkeit dieser Definition auch die Angabe der Fläche, welche gemeint ist, gehört, wurde schon oben bemerkt.

Schliesslich ist die Frage aufzuwerfen, ob die Scala geschlossen und reichhaltig genug ist, um die Interpolation aller übrigen Stoffe mit einer für die meisten Zwecke hinreichenden Genauigkeit zu gestatten. Diese Frage kann natürlich erst auf Grund der Zahlenbestimmungen beantwortet werden; sollten sich dabei unbequeme Lücken oder andere Mängel zeigen, so wird man an deren Beseitigung gehen müssen.

Von den zehn Gliedern der Mohs'schen Scala<sup>1)</sup> sind

---

1) Als zweites Glied derselben wird bald Steinsalz, bald Gyps gewählt, es ist hier Steinsalz angenommen worden.

nunmehr alle bis auf die beiden äussersten, Diamant und Talk, ermittelt; für einige von ihnen (*Quarz*, *Flussspath*, *Kalkspath* und *Steinsalz*) sind schon früher einige Zahlen mitgetheilt worden, die durch die nunmehrigen genaueren zu ersetzen sind, die übrigen: *Korund*, *Topas*, *Adular*, *Apatit* und, an Stelle des für die Untersuchung ungeeigneten Talk, der zwischen ihm und Steinsalz stehende *Gyps* erscheinen hier zum ersten Mal; für *Talk* wurde wenigstens eine ungefähre Schätzung versucht. Bei der Beschaffung des Materials waren mir die Firma Zeiss, die Hrn. Hintze in Breslau, Linck in Jena u. A. in dankenswerthester Weise behilflich. Die oft recht schwierige Bearbeitung der Stücke erfolgte theils in der hiesigen optischen Werkstätte von C. Zeiss, theils bei Steg & Reuter in Homburg. Was den Diamanten betrifft, so ist es bisher nicht gelungen, Stücke zu erlangen, welche in jeder Hinsicht für die Messung der Härte geeignet gewesen wären, es muss also die Ausfüllung dieser Lücke noch vorbehalten bleiben.

#### Korund.

Als Material standen zunächst zwei Platten und zwei Linsen,  $\rho = 2$  und  $\rho = 5$ , zur Verfügung; es war Orientirung  $\perp$  Axe aufgegeben worden, das Axenbild war aber bei den Platten nicht zu sehen, und die Linse  $\rho = 5$  musste aus Mangel an Material  $\parallel$  orientirt werden.

*Platte I.* Kleine Oberfläche, aber beträchtliche Tiefe; Durchsicht in Folge einiger Unklarheiten im Innern mangelhaft; Fleck- und Ringsystem etwas verzerrt und stark elliptisch, so dass beide Axen gemessen werden mussten; wie man sieht, nimmt die Ellipticität übrigens mit wachsender Belastung stark ab. Es bedeutet wie früher  $\rho$  den Linsenradius,  $p$  den Druck,  $d$  den meist schon optisch corrigirten Durchmesser der Druckfläche ( $d_1$  und  $d_2$  die beiden Axen),  $p_1$  den Druck auf die Flächeneinheit,  $q$  den Quotienten  $p/d^3$ ;  $P, D, P_1$  die Endwerthe dieser Grössen,  $H_e$  die Härte für die betr. Linse,  $H$  die absolute Härte;  $[\ ]$  bedeuten Relativzahlen in willkürlichen Einheiten. Als Beispiel diene die erste Versuchsreihe ( $\rho = 2$ ).

[p]	[d <sub>1</sub> ]	[d <sub>2</sub> ]	[d]	[d (corr.)]	[q]
100	2,7	2,2	2,45	2,2	93
227	3,2	2,7	2,95	2,75	109
353	3,8	3,0	3,4	3,2	108
455	4,1	3,3	3,7	3,5	106
555	4,3	3,8	4,05	3,9	93
655	4,5	4,0	4,25	4,1	92
755	4,7	4,1	4,4	4,3	95
855	4,8	4,2	4,5	4,4	101
1055	5,1	4,7	4,9	4,8	96
1255	5,2	5,0	5,1	5,0	100
1555	5,4	5,1	5,25	5,15	113
2255	6,3	6,3	6,3	6,2	94
2555	7,0	6,8	6,9	6,8	(81)

1. [P] = 2450

$H_2 = 854$

$H = 1076$

[q] = 99,8

Ein zweiter Versuch ergab:

2. [q] = 100,6 [P] = 2900  $H_2 = 907$   $H = 1142$

Ein Versuch mit  $\rho = 5$  ergab:

3. [q] = 38,9 [P] = 4650  $H_6 = 563$   $H = 963$

*Platte II.* Recht grosse Fläche, aber das Innere durchsetzt mit Einschlüssen verschiedener Form. Druckfigur bei keiner Beleuchtung sichtbar. Da hiernach die übliche Beobachtungsmethode nicht anwendbar war, musste Platte und Linse von Zeit zu Zeit herausgenommen und frei untersucht werden. So fand sich, allerdings mit geringerer Genauigkeit und mit Benutzung der für Platte I gefundenen  $q =$  Werthe:

4.  $\rho = 5$ : [P] = 5500  $H_6 = 597$   $H = 1020$

5.  $\rho = 2$ : [P] = 2480  $H_2 = 857$   $H = 1080$

Die Vermuthung, dass die Platten nicht senkrecht zur Axe sein möchten, fand ihre Bestätigung auch in der Form der Sprünge, die sich unsymmetrisch zusammensetzten und ins Innere fortsetzten; es scheint, dass beim Einspannen der Krystalle behufs Bearbeitung ein Versehen begangen wurde oder dass die Stücke nicht so fest in der Einspannung gesessen haben, wie die erforderliche sehr kräftige Bearbeitung nothwendig gemacht haben würde.

*Platte III.* Es wurde daher eine dritte Platte aus den Vorräthen von Steg & Reuter ausgewählt, die ein schönes

Axenbild gab, aber freilich von inneren Unklarheiten ebenfalls nicht frei war; die beiden alten Linsen wurden abgeschliffen und frisch polirt wiederum benutzt.

6.  $\varrho = 2 : [P] = 2650$   $[q] = 107,6$   $H_2 = 920$   $H = 1159$
7.  $\varrho = 2 : [P] = 2800$   $[q] = 106,3$   $H_2 = 930$   $H = 1172$
9.  $\varrho = 2 : [P] = 2350$   $[q] = 111,4$   $H_2 = 889$   $H = 1122$
10.  $\varrho = 5 : [P] = 4100$   $[q] = 39,1$   $H_5 = 555$   $H = 948$

In der folgenden Tabelle sind sämtliche Härtewerthe zusammengestellt:

Platte I		Platte II		Platte III	
$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
1076 1142	963	1080	1020	1159 1172 1122	948
1109	963	1080	1020	1150	948

Dass diese Zahlen erheblich von einander abweichen, ist nicht zu verwundern, da zwei der Platten und die eine Linse schief orientirt waren; in der That erhält man folgende Mittelwerthe:

Schiefe Linse . . . . .	977
⊥ „ , schiefe Platte . .	1099
„ „ , ⊥ „ . .	1150

Man ersieht hieraus, dass die Härte in der Richtung der Axe am grössten ist; die übrigen Zahlen sind als nicht exact definirt auszuschliessen, und das Endergebniss lautet:

**Korund (Axe) :  $H = 1150$ .**

Bedenkt man, dass diese Zahl kg/qmm bedeutet, so gewinnt man eine Vorstellung von der kolossalen Härte dieses Materials<sup>1)</sup>.

1) Im Wiener technologischen Museum hat Kirsch die Druckfestigkeit von Korund und von Stahl, dessen Härte zwischen 6 und 7 lag, also (s. w. u.) rund 280 betragen haben mag, bestimmt. Während also Korund nach meiner obigen Zahl etwa 4 mal so hart wie Stahl ist, fand Kirsch die Druckfestigkeit des Korund (60 K/qmm) 7 mal so klein wie die des Stahls (430 K/qmm). Es muss jedoch, angesichts dieses höchst auffälligen Resultats darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein ein-


Da Korund so gut wie reine Thonerde ist, kann man, die Berechtigung einer solchen Schlussweise überhaupt vorausgesetzt, den „Härtewerth“ eines Procent Thonerde in einer Verbindung ermitteln. Dabei muss man allerdings den Mittelwerth für alle Krystallflächen zu Grunde legen; nach den obigen Zahlen und einigen gelegentlich angestellten ergänzenden Schätzungen würde dieses Mittel rund 1050 betragen, sodass sich für das Thonerde-Procent 10,5 ergeben würde. Diese Zahl stimmt besser als man irgend erwarten konnte mit der in analoger Weise aus der Härte thonerdehaltiger Gläser berechneten Zahl 10,1 überein.<sup>1)</sup>


#### Topas.

Das benutzte Material bestand in folgenden Stücken:

I. Ein von der Würfelform nur wenig abweichendes Prisma vom Schneckenstein in Sachsen, schwach gelblich gefärbt; alle drei Paar Gegenseiten geschliffen und polirt, sodass man drei Werthe  $a$ ,  $b$ ,  $c$  erhält; von diesen ist  $a$  der Hauptwerth (Druck  $\perp$  Basis) und entspricht dem von Voigt<sup>2)</sup> in seiner Arbeit über die Elasticität des Topases mit IIIb bezeichneten Falle, während die beiden anderen den Voigt'schen Fällen V und VI am nächsten kommen, ohne doch mit ihnen identisch zu sein.

II. Ein ebensolches Stück, aber nur in der Richtung  $b$  geschliffen.

III. und IV. Zwei von Steg & Reuter bezogene rothgelbe Krystalle, der eine (IV) ein natürliches Prisma ,

der andere (III) aus einem solchen nach dem Schema  herausgeschnitten. Es war beabsichtigt worden, beide Stücke

in allen drei Druckrichtungen zu untersuchen. Die Durchsicht in den vier Querrichtungen, besonders aber in der Richtung der Makro- und Brachydiagonale, auf die am meisten

zelter Versuch noch nichts beweist; ich für meine Person zweifle sogar nicht daran, dass entweder in dem Material oder in der Druckvertheilung eine Fehlerquelle zu Ungunsten des Korund gesteckt hat.

1) F. Auerbach, Wied. Ann. 53. p. 1026. 1894.

2) Voigt, Wied. Ann. 34. p. 994. 1888.

angekommen wäre, war aber so mangelhaft, dass auf die Messung verzichtet werden musste.

V. Ein in der Hauptrichtung aus einem schönen, grossen, fast wasserhellen brasilianischen Krystall (Prisma, im Octaeder mit Brachydoma endigend) herausgeschnittene Platte von vollen, meinem Apparate entsprechenden Dimensionen.

Die Linsen waren sämmtlich mit ihrer Basis nach der krystallographischen Basis orientirt (zum Theil nicht ganz exact) und bei I und II ähnlichen Stücken derselben Herkunft, bei III bis V sogar demselben Stück entnommen.

$\varphi = 2$			$\varphi = 5$		
[p]	[d]	[q]	[p]	[d]	[q]
50	1,9	73	50	2,6	29
100	2,45	68	150	3,85	26
150	2,8	68	353	5,2	25
250	3,5	58	855	6,85	27
353	3,75	67	1155	7,45	28
455	4,1	66	1355	8,0	27
555	4,3	70	1555	8,4	26
655	4,6	67	1755	8,8	26
$[P] = 650 \quad [q] = 67,1$			$[P] = 1760 \quad [q] = 26,8$		
$H_2 = 421 \quad H = 530$			$H_6 = 318 \quad H = 544$		

Im Folgenden sind sämmtliche Werthe zusammengestellt.

Ia		IIIa	IVa	Va	
$\varphi = 2$	$\varphi = 5$	$\varphi = 2$	$\varphi = 2$	$\varphi = 2$	$\varphi = 5$
570	524	502	496	530	495
542	580	522		521	503
512	512	534			533
474	552				544
510					499
531					
555					
540					
529	542	519	496	526	515
534				518	
525					



Ib		IIb	Ic	
$q = 2$	$q = 5$	$q = 2$	$q = 2$	$q = 5$
543	500	582	588	680
569	569	588	597	607
578	535	580	628	628
561		608	570	
			582	
563	535		593	638
551		589	610	
565				

Einige der Stücke zeigten Schlieren, andere Gaseinschlüsse, jedoch wurden möglichst klare Stellen zur Beobachtung gewählt. Der Sprung weicht hier vom Kreise bei  $a$  im Sinne eines Achteckes, bei  $b$  und  $c$  im Sinne eines Rhombus oder Ovals ab. Im ganzen sind 51 Versuchsreihen ausgeführt worden, von denen zur Berechnung von  $H$  42 sich als brauchbar erwiesen. Es muss genügen, für jeden der beiden benutzten Linsenradien ein Beispiel anzuführen, beide beziehen sich auf das Präparat V (vgl. Tab. p. 365 u. 366).

Hiernach scheint der sächsische Topas etwas härter als die anderen zu sein, jedoch ist bei der Geringfügigkeit des Unterschiedes kein grosses Gewicht hierauf zu legen. Dagegen sind die Differenzen der Härte in den drei Richtungen ziemlich beträchtlich, am grössten ist sie in der Richtung  $c$ , kleiner in  $b$ , am kleinsten in  $a$  — eine Reihenfolge, die mit derjenigen der Voigt'schen Elasticitätsmoduln übereinstimmt. Für die Härtescala ist natürlich  $a$  die geeignetste Richtung. Man erhält also

**Topas** ( $\perp$  Basis):  $H = 525$ .

Der an sich immer noch sehr harte Topas ist also doch kaum halb so hart wie Korund, mit anderen Worten: *Die neunte Stufe der Mohs'schen Scala ist grösser als die ersten acht zusammen genommen.*

#### Excurs: Beryll.

Es möge hier, obgleich nicht zur Scala gehörig, der Beryll eingeschoben werden, dessen Härte und Elasticität aus Anlass von Versuchen bestimmt wurde, die den Zweck hatten, seinen krystallographischen Gegensatz zu Korund und Quarz, bez.

die Frage der holoedrischen und hemiedrischen Ausbildung zu verfolgen.

Benutzt wurde 1. eine von einer schönen Säule abgeschnittene Vollplatte  $\perp$  Axe, 2. ein demselben Krystall entnommenes Parallelepipedon, das die Untersuchung in allen drei Richtungen zuließ<sup>1)</sup>, und 3. ein kleines, aber ziemlich klares Stück Smaragd  $\perp$  Axe. Von der Wiedergabe einzelner Versuchsreihen sei hier abgesehen, die Endwerthe sind folgende:

Fl. $\perp$ Axe					Fl. $\parallel$ Axe		Fl. = Axe	
I		II		III	II		II	
$\varphi=2$	$\varphi=5$	$\varphi=2$	$\varphi=5$	$\varphi=5$	$\varphi=2$	$\varphi=5$	$\varphi=2$	$\varphi=5$
603	577	557	562	563	585	549	556	543
624	623	592			520	557		618
552	632				576	542		552
580								
590	611	575	562	563	560	549	556	571
599		570		563	555		567	
588					560			

Es ist also für

**Beryll (Axe):  $H = 588$ .**

Der Beryll ist also in der Axenrichtung härter als Topas  $\perp$  Basis.

#### Quarz.

Dieses Material wurde bereits bei den ersten, zur Prüfung der Theorie und zum Nachweis der Möglichkeit absoluter Härtemessungen angestellten Versuchen benutzt, und zwar in

Platte I, alte Reihe.

$\varphi = 1$	$\varphi = 4$	$\varphi = 12$
314	295	273
292	280	269
282	303	273
286	294	319
299	322	276
290	295	329
	290	315
297	294	293
295		

1) Die beiden Richtungen  $\parallel$  Axe sind unten zur Veranschaulichung der Zahlendifferenzen einzeln aufgeführt, obgleich sie natürlich gleichwerthig sind.

Form einer senkrecht zur Axe geschnittenen Vollplatte. Die damals gewonnenen Zahlen wurden auf Grund der inzwischen gemachten Erfahrungen einer Durchsicht unterzogen und dabei wohl einzelnes geändert, das Schlussergebniss bleibt jedoch, wie die vorstehende Zusammenstellung beweist, dasselbe, nämlich  $H = 295$ .

Inzwischen war eine neue Platte (II) hergestellt worden, ebenfalls senkrecht zur Axe, welche nunmehr, theils mit den alten Linsen  $\varphi = 1$  und  $\varphi = 4$ , theils mit einer neuen Linse  $\varphi = 5$ , folgende Werthe gab.

Platte II.

$\varphi = 1$	$\varphi = 4$	$\varphi = 5$
286	279	332
320	294	279
334	303	
316		
314	292	306
305		

Der Mittelwerth für diese Platte ist, wie man sieht, etwa 3 Proc. grösser als der für die alte. Um zu entscheiden, ob dies dem verschiedenen Material oder der inzwischen gewonnenen grösseren Erfahrung und Vorsicht im Beobachten zuzuschreiben sei, wurde die alte Platte, welche noch genügend zahlreiche unversehrte Stellen bot, einigen neuen Versuchsreihen unterworfen und folgendes erhalten.

Platte I, neue Reihe.

$\varphi = 1$	$\varphi = 4$	$\varphi = 12$
309	324	343
304	306	301
281		
316		
303	315	322
311		

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass die zweite der beiden oben erwähnten Möglichkeiten vorliegt, und es ist daher vorzuziehen, für die Bildung des endgültigen Härte-

werthes nur die beiden neuen Versuchsreihen (I und II) zu combiniren. Man erhält alsdann

**Quarz (Axe):  $H = 308$ .**

(Anderenfalls würde man 304 erhalten.)

Die Härte des Quarzes in der Hauptrichtung ist also nicht viel mehr als halb so gross wie die des Topases und nicht viel mehr als ein Viertel von der des Korundes; *die achte Stufe der Mohs'schen Scala ist also wiederum fast ebenso gross, wie die sieben ersten zusammengekommen*. Ferner ist Quarz fast doppelt so hart wie das weichste Glas, wird aber von einigen Jenaer Gläsern nahezu und von einem sogar vollständig erreicht.

Da Quarz fast reine Kieselsäure ist, erhält man als Härtewerth eines Kieselsäureprocentes rund 3,1 — eine Zahl, die mit der aus kieselsäurehaltigen Gläsern abgeleiteten (3,3) genügend übereinstimmt.

*Korund, Topas und Quarz bilden ferner eine Reihe*, deren naturgemässes Mittelglied der Topas bildet, da er die Thonorde mit dem Korund, die Kieselsäure mit dem Quarz gemeinsam hat. Man könnte sogar auf den Gedanken kommen, hiernach die Härte des Topases aus der von Korund und Quarz zu berechnen, wenn nicht der Topas ausser den Sauerstoffverbindungen von Aluminium und Silicium auch deren Fluorverbindungen enthielte. Lässt man letztere unberücksichtigt und zieht nur die Procentantheile von  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  in Betracht, so erhält man<sup>1)</sup>:

$$47,1 \cdot 10,5 + 27,8 \cdot 2,9 = 575,$$

also ungefähr das Mittel aus den für die verschiedenen Flächen beobachteten Werthen. Die O-Verbindungen allein ergeben also schon den ganzen Härtewerth, die Fl-Verbindungen können demnach jedenfalls keinen erheblichen Beitrag liefern.

Da Beryll die O-Verbindungen von Aluminium, Silicium und Beryllium enthält, die „Härtewerthe“ der beiden ersteren aber bekannt sind, so kann man den der letzteren berechnen.

1) Für Korund ist als Mittelhärte der verschiedenen Flächen wie oben 1050, für Quarz nach einigen gelegentlichen Beobachtungen jedenfalls annähernd richtig 290 gesetzt worden.

Man hat nämlich:  $19 \cdot 10,5 + 67 \cdot 2,9 = 394$ , dagegen beobachtet (im Mittel aus  $\perp$  und  $\parallel$ ) 574, also bleibt für die 14,2 Proc. Berylliumoxyd 180 übrig, der Härteverth desselben wird somit 12,7, d. h. grösser als der der Thonerde und damit am grössten von allen überhaupt bestimmten.

#### Adular.

Es wurden drei verschiedene Materialien untersucht, ein Sanidin von der Eifel und zwei Adulare aus Tirol, der eine vom Rothenkopf der Alpe Schwarzenstein im Zillerthal, der andere ohne nähere Angabe. Aus dem Sanidin war ein schöner, fast fehlerfreier Würfel hergestellt, den man in der Richtung der optischen Mittellinie untersuchen konnte, wobei als Linsen Abfälle von entsprechendem Material dienten; die Adulare waren ziemlich stark mit Rissen durchsetzt und es konnten nur wenige Versuche durchgeführt bez. benutzt werden. Bei der ausgesprochenen Spaltbarkeit des Minerals ist grosse Sorgfalt darauf zu verwenden, ihre Wirkungen auszuschliessen oder mindestens nicht mit den zu beobachtenden Unstetigkeiten zu verwechseln.

Ein Beispiel möge genügen, den Gang der Versuchsreihen zu veranschaulichen.

#### Sanidin, $q = 2$ .

$[p]$	$[d]$	$[q]$	$[p]$	$[d]$	$[q]$
20	2,25	176	455	6,5	166
50	3,1	167	655	7,2	176
106	4,0	157	855	8,05	165
227	5,15	167	1055	8,7	160

$$[P] = 950$$

$$[q] = 168$$

$$H_2 = 190$$

$$H = 239$$

Die schliesslichen Ergebnisse sind folgende:

Sanidin		Adular I		Adular II
$q = 2$	$q = 5$	$q = 2$	$q = 5$	$q = 5$
239	242	249	242	267
234	231			
224				
233				
232		246		267

Die drei Stücke weichen also erheblicher voneinander ab, als die Einzelzahlen, und es liegt nahe, diese Verschiedenheit

mit der schwankenden Zusammensetzung der Feldspathe, insbesondere mit dem Gehalt an Kali bez. Natron in Zusammenhang zu bringen. Da Sanidin reich an Natron zu sein pflegt, müsste dieses die Wirkung haben, die Härte herabzudrücken, was auch mit der Rolle, die es bei Gläsern spielt, übereinstimmt.<sup>1)</sup> Es erscheint hiernach angezeigt, statt des Mittelwerthes aus allen drei Stücken, der 248 betragen würde, den Mittelwerth für die beiden Adulare (bez. aus den drei auf sie bezüglichen Zahlen) zu nehmen, und es wird alsdann für

**Adular** ( $\perp$  Basis):  $H = 253$ .

Adular ist also nicht ganz halb so hart wie Topas und um  $\frac{1}{6}$  weicher als Quarz; *die siebente Mohs'sche Stufe ist sehr viel kleiner als die achte oder gar die neunte.*

#### **Apatit.**

Dieses Mineral, von dem zwei Platten ( $\perp$  Axe) I und II und zwar erstere auf beiden Oberflächen, Ia und Ib untersucht wurden, hat eine Eigenthümlichkeit, deren Nichtbeachtung zu viel zu grossen Werthen für die Härte führen würde, während andererseits die Nothwendigkeit, mit ihr zu rechnen, die Versuche ausserordentlich schwierig und zeitraubend gestaltet. *Die Trennung der Theilchen erfolgt nämlich hier in äusserst allmählicher und sanfter Weise, derart, dass der Anfang des Trennungsprocesses in der Mehrzahl der Fälle weder sichtbar noch auch (wie durch das Knistern mancher Stoffe) hörbar ist.* Die Folge hiervon ist sehr eigenthümlich. Führt man nämlich, da von einem Sprunge nichts wahrzunehmen ist, mit der Belastung immer weiter fort, und entschliesst sich endlich doch, da man wegen der unerwartet grossen Druckwerthe einen Fehler in der Anordnung vermuthet, zur Entlastung, so sieht man, während der Druckkreis zusammenschrumpft, den bisher von ihm verdeckten Sprungkreis auftauchen. Da nun nach der Theorie und allen sonstigen Erfahrungen der Sprungkreis grösser als der Druckkreis im kritischen Momente ist, so folgt, dass dieser kritische Moment längst überschritten war, dass er sich aber der Feststellung entzogen hat. In anderen Fällen sieht man zwar während der Belastung Sprung-

1) Auerbach, Wied. Ann. 53. p. 1026. 1894.

ansätze entstehen, die sich alsdann zum Kreise (bez. Sechseck) ergänzen, aber der letztere umgiebt den Druckkreis unmittelbar oder viel dichter, als zu vermuthen wäre; auch hier wird also der kritische Moment nicht unwesentlich vor dem Auftreten der ersten Anzeichen liegen. Nur in einer dritten Gruppe von Versuchsreihen scheint der kritische Moment (meist durch das Auftauchen minimaler Sprungansätze oder feiner, glänzender schlierenartiger Linienansätze, an deren Ort dann später Sprunglinien auftreten) wirklich beobachtet worden zu sein, was sich daraus schliessen lässt, dass das Verhältniss des Sprungdurchmessers  $\delta$  zum kritischen Druckdurchmesser  $D$  beträchtlich (sogar grösser als bei Gläsern) und im grossen ganzen ungefähr gleich gross ist; in den in Rede stehenden Versuchsreihen, die sich auf alle drei Planflächen vertheilen, wurden nämlich folgende Zahlen gefunden:

	$[D]$	$[\delta]$	$\delta/D$
$q = 2$	4,7	6,3	1,34
	4,6	5,8	1,26
	4,7	5,8	1,24
$q = 5$	7,0	8,9	1,27
	8,0	10,3	1,29
	7,5	10,1	1,35
	8,6	11,7	1,36

1,30

d. h. der Sprungdurchmesser ist um 30 Proc. grösser als der Durchmesser der Druckfläche, oder umgekehrt letzterer um 23 Proc. kleiner als ersterer.

Diese Betrachtung gibt nun zugleich die Möglichkeit an die Hand, auch die Versuchsreihen der beiden anderen Gruppen, obwohl bei ihnen die kritische Belastung  $P$  nicht beobachtet worden ist, zu benutzen, indem man nämlich aus dem beobachteten  $\delta$  rückwärts  $D$  und nunmehr aus der Tabelle der wachsenden  $p$  und  $d$  das zugehörige  $P$  ermittelt. Die so berechneten  $P$  werden zwar nicht sonderlich genau sein; da aber in  $H$  nur  $\sqrt[3]{P}$  eingeht, werden die Fehler in  $H$  mässig bleiben. In der That zeigte sich, dass dieses Verfahren zu brauchbaren, d. h. sich zwischen die direct berechneten einordnenden Werthen führt.

Beispiel einer indirect benutzten Versuchsreihe:

Platte Ia, Linse  $q = 2$ .

[p]	[d]	[q]
50	2,6	29
100	3,1	33
150	3,55	34
227	4,05	34
353	4,85	31
455	5,4	29
555	5,7	30
655	6,0	30

Aus dem beobachteten  $[\delta] = 5,7$  ergibt sich  $[D] = 4,4$  und hieraus  $[P] = 285$ ; da andererseits  $[q] = 31,3$  ist, ergibt sich:

$$H_1 = 192 \quad H = 242.$$

Die Ergebnisse für  $H$  sind folgende (die indirect ermittelten Werthe sind mit \* versehen):

Ia		Ib		II	
$q = 2$	$q = 5$	$q = 2$	$q = 5$	$q = 2$	$q = 5$
242*	234*	247	237*	247*	210
235*		217*	236	231	241
258		270*	231*		228
243*		224*			
245	234	239	235	239	226
242		237		231	

Apatit (Axe):  $H = 237$ .

Nach den vorangeschickten Erörterungen ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Zahl noch zu gross ist, aber es ist sehr unwahrscheinlich, dass der Fehler mehr als etwa fünf Einheiten betrage.

Das ganze Verhalten des Apatit deutet darauf hin, dass seine Sprödigkeit keine vollkommene ist, dass dieser Stoff vielmehr Spuren jenes Anpassungsvermögens besitzt, in welchem das Characteristicum für die Plasticität der Körper liegt<sup>1)</sup>, und es stimmt hiermit auch überein, dass die elastische Nachwirkung beim Apatit nicht unerheblich zu sein scheint. Es sei bemerkt, dass alsdann der Apatit die obere Härtengrenze

1) Auerbach, Wied. Ann. 45. p. 262 und 277. 1892.



bezeichnen würde, bis zu welcher sich Plasticität bisher hat nachweisen lassen.

Immerhin bleibt es überraschend, um wie wenig der Apatit in seiner Härte hinter dem Adular zurückbleibt. Während der siebenten Stufe der Mohs'schen Scala nicht weniger als 60 Einheiten der absoluten entsprechen, kommen auf die sechste Stufe, welche die Mineralogen ebenfalls für nicht klein zu erklären geneigt sind, deren nur 16, höchstens vielleicht 20. Es ist das ein Beispiel für die immer im Auge zu behaltende Möglichkeit, dass die Ritzhärte infolge ihrer Complication mit tangentialen und dynamischen Vorgängen von der wahren Härte, wenn auch wohl nicht der Nummernfolge nach, so doch der Stufengrösse nach, abweichen kann.

#### Flussspath.

Dieses Mineral ist schon früher<sup>1)</sup> als hervorragender Repräsentant *plastischen Verhaltens* gekennzeichnet worden, und es ist an zwei Versuchsreihen gezeigt worden, dass hier  $q$  nicht constant ist, sondern abnimmt, dass dagegen hier  $p_1$  zwar anfangs wächst, schliesslich aber sich einem constanten Endwerthe, dem Anpassungswerthe der Beanspruchung nähert; dieser Werth führt alsdann zur absoluten Härte. Es ist auch schon auf die beiden Begleiterscheinungen der Nachwirkung und der dauernden Deformation hingewiesen worden, von denen die erstere hier insofern in Betracht kommt, als sie bei jeder einzelnen Belastung abzuwarten zwingt, bis die Druckfläche ihre volle Grösse erreicht hat. Da dies, wie sich zeigte, stundenlang dauerte, musste man sich darauf beschränken, in einigen wenigen Fällen den wahren Werth von  $d$  wirklich zu beobachten, zu constatiren, welcher Bruchtheil des Anwachsens von  $d$  auf einen kurzen Zeitraum, etwa auf die ersten 10 Minuten, entfällt, und hiernach für die übrigen Versuche das wahre  $d$  aus dem sofort ( $d_1$ ) und nach 10 Minuten ( $d_2$ ) beobachteten berechnen. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse und der Berechnung von  $H$  diene folgende Versuchsreihe ( $\nu = 5$ ):

1) Auerbach, Wied. Ann. 45. p. 263. 1892.

$[p]$	$[d_1]$	$[d_2]$	$[d]$	$[q]$	$[p_1]$
38	2,6	2,7	—	—	—
68	4,6	4,9	—	—	—
118	5,5	6,0	—	—	—
158	6,2	6,7	—	—	—
208	7,0	7,6	—	—	—
354	8,1	8,8	9,5	42	39,3
454	9,2	10,0	10,6	38	40,5
554	10,1	10,9	11,5	37	42,1
704	11,1	11,9	12,7	35	43,6
854	11,8	13,0	14,1	31	42,9
1054	13,5	—	15,7	27	42,8
1254	14,7	16,1	17,0	26	43,4
1687	16,6	18,2	19,2	24	45,8
2187	18,4	20,5	21,8	21	46,1
2687	21,0	22,9	24,2	19	45,8

Von  $[p] = 1687$  an kann man, wie man sieht,  $[p_1]$  als constant betrachten und erhält im Mittel aus den drei letzten Zahlen  $[p_1] = 45,9$ , damit  $H_e = 62,6$  und  $H = 107$ .

Im ganzen wurden drei Octaederflächen untersucht und folgendes gefunden:

Fläche	$q$	$[p]$	$[d]$	$[p_1]$	$H_e$	$H$
I	3	1854	18,1	56,7	77,4	112
I	3	{ 1654 1854	{ 16,5 17,6	{ 60,7 59,9	82,3	119
I	3	{ 2054 2254 2454	{ 19,4 20,3 21,3	{ 54,6 54,7 54,1	74,4	108
II	5	{ 1687 2187 2687	{ 19,2 21,8 24,2	{ 45,8 46,1 45,8	62,6	107
II	3	2487	21,3	54,9	74,9	108
II	10	1987	23,4	36,4	49,6	107
II	10	{ 1987 2687	{ 23,6 27,5	{ 35,7 35,6	48,7	105
III	3	{ 2065 2565	{ 19,2 21,5	{ 55,9 55,5	76,0	110 110

Das Endergebniss lautet also

**Flusspath (Oct. = Fl.):  $H = 110$ .**

Flusspath ist also kaum halb so hart wie Apatit, sodass die fünfte Mohs'sche Stufe die vier ersten zusammengenommen an Grösse übertrifft.

**Kalkspath.**

Das merkwürdige Verhalten dieses Stoffes ist schon früher<sup>1)</sup> charakterisirt worden, und es hat sich seitdem bestätigt, dass es nur Sache der äussersten, bei der Drucksteigerung anzuwendenden Vorsicht ist, die Sprungbildung zu verhüten und das zwar schwache, aber vorhandene plastische Anpassungsvermögen des Stoffes in Wirksamkeit treten zu lassen. Man wird also sagen können, dass der *Kalkspath* zwar *praktisch spröde*, in der *Abstraction aber plastisch* ist. Jedenfalls muss man hier, da  $q$  nicht constant ist, wie bei plastischen Körpern verfahren, um  $H$  zu berechnen, d. h. den oder die constanten Endwerthe von  $p_1$  zu Grunde legen, gleichviel ob bei diesem Werthe ein Sprung (meist nur ein schwacher Ansatz) eingetreten ist oder nicht, höchstens dass man im ersteren Falle noch eine Kleinigkeit abziehen kann. Es sei hier auf die früher beispielsweise mitgetheilte Versuchsreihe verwiesen und gleich die Uebersicht über die Ergebnisse aufgeführt: sämtliche Zahlen beziehen sich auf Flächen parallel der Spaltungsfläche:

$q = 3$		$q = 5$		
88	96	98	92	91
85	91	93	96	92
97	95	80	94	
92		92		

Das Hauptmittel wird also (etwas kleiner als bei den Vorversuchen)

**Kalkspath ( $\perp$  Sp. = Fl.):  $H = 92$ .**

*Wie man sieht, ist die vierte Mohs'sche Stufe sehr klein.*

**Steinsalz.**

Auch bei diesem Material kann an das Frühere<sup>2)</sup> angeknüpft werden. Die *Plasticität ist hier so gross*, dass man, um den vollständigen Verlauf des Belastungsprocesses verfolgen zu können, mit äusserst kleinen Drucken beginnen muss. Dass bei solchen kleinen Drucken Fehlerquellen sich geltend machen werden, welche die Zahlenergebnisse vollständig fälschen können, ist einleuchtend (Aequilibrirung, Adhäsion, minimale Politurmängel etc.); es gelang aber, diese Schwierigkeiten so ziemlich zu überwinden. Folgendes ist ein Beispiel

1) l. c. p. 270.

2) l. c. p. 269.

einer mit 5 g beginnenden und mit 1655 g endigenden Reihe, ausgeführt mit einer Platte und einer Linse ( $\varrho = 5$ ), die noch unmittelbar vor Beginn des Versuches nachpolirt worden war.

$[p]$	$[d]$	$[q]$	$[L_1]$
5	4,85	44	21
11	6,5	40	26
22	7,8	46	36
50	10,1	49	49
100	12,2	54	67
150	14,2	52	74
227	16,4	51	84
355	20,3	43	86
555	26,0	32	82
755	29,9	28	84
1055	35,6	23	83
1355	39,7	22	86
1655	44,0	19	85

$$[p_1] = 84$$

$$H_5 = 11,5$$

$$H = 19,6$$

Die Endergebnisse sind folgende:

$\varrho = 2$	$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	$\varrho = 10$
18,2	18,5	19,6	21,1
		20,0	20,3
		19,8	20,7

Ob das Anwachsen von  $H$  mit  $\varrho$  auf Zufälligkeiten beruht oder innere Gründe hat, muss zunächst dahingestellt bleiben. Das Hauptmittel wird auf Ganze abgerundet (und mit dem vorläufigen Werth übereinstimmend):

**Steinsalz ( $\perp$  W. Fl.):  $H = 20$ .**

Die dritte Mohs'sche Stufe ist also sehr gross, fast viermal so gross, wie die beiden ersten zusammen; noch ungleicher wird das Verhältniss, wenn man Steinsalz =  $2\frac{1}{2}$  setzt und die dritte Stufe bis zu Gyps herab rechnet (vgl. u.).

#### Gyps.

Die Wahrscheinlichkeit, mit diesem weichen und durch seinen Blätterbruch ausgezeichneten Mineral brauchbare Resultate zu erzielen, war nicht sonderlich gross, da man hier mit äusserst kleinen Drucken anfangen und diese mit der minutiösesten Vorsicht steigern musste, und zumal schon einige Vorversuche, bei denen überhaupt nicht zu grösseren Drucken vorgeschritten wurde, ergaben, dass während des Be- oder Entlastungsprocesses an einzelnen Stellen innere Loslösungen

eingetreten waren. Auch machte die Herstellung der Linsen besondere Schwierigkeiten, keine einzige von ihnen erwies sich nach dem Schleifen und Poliren als völlig schadenfrei. Schliesslich haben aber doch wenigstens zwei Linsen gut übereinstimmende Zahlen geliefert. Als Beispiel diene folgende mit einer Linse  $q = 2$  angestellte Versuchsreihe:

[p]	[d]	[q]	[p <sub>1</sub> ]
5	3,4	125	43
10	4,5	111	50
13	5,2	93	48
15	5,5	91	50
20	5,8	103	60
30	6,65	104	68
50	7,95	99	79
100	10,8	80	86
227	17,2	45	77
353	21,0	38	80

Es wird also  $[P_1] = 80,5$ ,  $H_2 = 11,0$  und  $H = 13,8$ . Die erhaltenen Werthe sind folgende:

$q = 2$	$q = 5$	$q = 10$
13,8	13,8	11,2 6,9
15,5	14,2	6,6 10,4
13,6		6,0 8,0
14,3	14,0	8,2

Während also die beiden stärkeren Linsen gut übereinstimmende Zahlen ergaben, weichen für die schwache Linse sowohl die Einzelwerthe sehr stark voneinander, als auch der Mittelwerth sehr bedeutend von dem Mittelwerth für die beiden erstgenannten Linsen ab, dem gegenüber er nicht viel mehr als halb so gross ist. In dem Material kann der Grund nicht liegen, da alle drei Linsen mit jeder der drei benutzten Platten combinirt sind; eher ist anzunehmen, dass für die Versuche mit der grossen Linse die über das Erlaubte hinausgehenden Dimensionen der Druckfläche, die hier bis zu 5 qmm anwuchs, verhängnissvoll geworden sind. Man muss sich also auf die Zahlen für die beiden ersten Linsen beschränken und erhält

Gyps ( $\perp$  Sp. = Fl.):  $H = 14$ .

Die Härte des Gypses beträgt also nur etwa  $\frac{2}{3}$  von der des Steinsalzes.

## Talk.

Bei der derben Beschaffenheit dieses Minerals ist die exacte Methode unanwendbar. Um aber wenigstens eine Vorstellung von dem ungefähren Härteverthe derselben zu gewinnen, wurden mit einer und derselben Glaslinse gleiche Drucke auf zwei ebene Flächen von Steinsalz und Talk ausgeübt und die Durchmesser der bleibenden Druckflächen verglichen. So ergab sich einmal 11:6, ein anderes Mal 12:5, dort berechnet sich die Härte zu  $(6/11)^2 \cdot 20$ , hier zu  $(5/12)^2 \cdot 20$ , also dort zu 6, hier zu  $3\frac{1}{2}$ , es ist also im rohen Mittel  $H = 5$ .

## Zusammenstellung.

Gehen wir jetzt daran, die Härtescala zusammenzustellen, und zwar in einer Weise, welche es ermöglicht, alle Stoffe durch Interpolation in sie einzufügen, so sehen wir, dass zwar einige Stufen für diesen Zweck hinreichend klein, andere aber beträchtlich zu gross sind, und dass es somit nothwendig wird, noch einige geeignete Bezugskörper in die Scala einzustellen. Für die Stufen vom Quarz aufwärts freilich ist dies weder möglich noch erforderlich, beides deshalb, weil es in diesem Bereiche überhaupt nur wenig Stoffe gibt, deren Härte dann ohnedies nach der exacten Methode ermittelt werden muss (Zirkon, Beryll, Dichroit, Granat, Spinell, Chrysoberyll und noch einige andere). Ebenso gibt es nur wenige Stoffe, die wesentlich weicher als Gyps oder gar als Talk wären (Graphit, Molybdänglanz, Wachs etc.). Dagegen ist es wünschenswerth zwischen Steinsalz und Quarz mässige Stufen zu haben, und gerade hier lassen uns die von Mohs gewählten Körper theilweise im Stiche. Erforderlich ist eine Einschiebung zwischen Quarz (308) und Adular (253), zwei oder drei zwischen Apatit (237) und Flusspath (110) und mindestens zwei zwi-

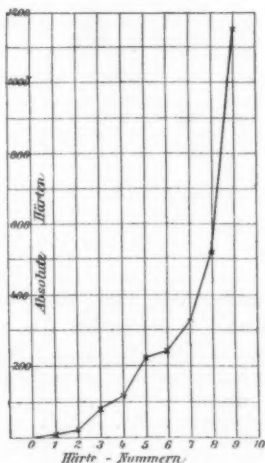


Fig. 1.

schen Kalkspath (92) und Steinsalz (20). Zur Ausfüllung der zuerst erwähnten Lücken eignen sich sehr gut Gläser aus der Glasschmelzerei von Schott u. Gen. hierselbst, weil dies streng definirte Materialien sind und weil ihre absolute Härte bestimmt ist; ausserdem als Nachbar des Flussspaths der Scheelit. Zur Ausfüllung der Lücke zwischen Kalkspath und Steinsalz gibt es nicht eben viele geeignete Stoffe, weil die meisten un-

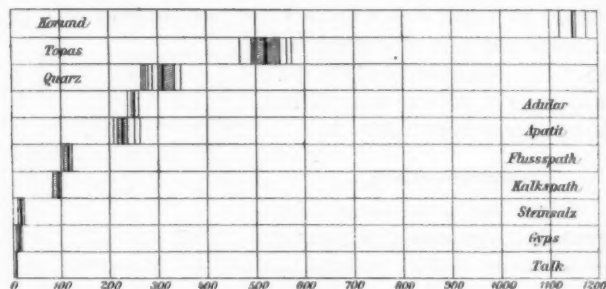


Fig. 2.

durchsichtig sind; es kommen etwa Glauberit, Hornblei und Sylvin in Betracht, die gelegentlich bestimmt werden sollen. Das Gesamttableau wird dann folgendes:

Wachs . . . . .	?	Scheelit . . . . .	?
Graphit . . . . .	?	Schwerstes Silicatlinit . . . . .	170
1. Talk . . . . . etwa	5	Leichtes Flint . . . . .	210
Gyps . . . . .	14	5. Apatit . . . . .	237
2. Steinsalz . . . . .	20	6. Adular . . . . .	253
Sylvin . . . . .	?	Borosilicaterown . . . . .	274
Glauberit . . . . .	?	7. Quarz . . . . .	308
Hornblei . . . . .	?	8. Topas . . . . .	525
3. Kalkspath . . . . .	92	9. Korund . . . . .	1150
4. Flussspath . . . . .	110	10. Diamant . . . . .	?

In Fig. 1 ist die Curve der Härte werthe, in Fig. 2 (die leider nicht überall genau ausgefallen ist) sind die „Spectra“ der Einzelwerthe für die verschiedenen Stoffe dargestellt; Werthe, welche zu nahe bei einander liegen, sind zu schraffirten Bändern verbunden, der Mittelwerth ist jedesmal stark hervorgehoben; man kann dieser Figur entnehmen, bis zu welchem Grade die Einzelwerthe, im Verhältniss zur Verschiedenheit der Mittelwerthe, voneinander abweichen.

Jena, April 1896.

**9. Bestimmung einiger hoher  
Elasticitätsmoduln, nebst Bemerkungen über die  
Ermittelung von Moduln mit einem Minimum  
von Material; von F. Auerbach.**

Die folgende Mittheilung hat, ausser den zahlenmässigen Ziele einige grosse Elasticitätsmoduln anzugeben, den weiteren Zweck, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die Frage zu lenken, mit welchem Minimum von Material man Elasticitätsmoduln überhaupt bestimmen kann, und welche Methode hierfür am meisten geeignet ist.

Unter Elasticitätsmodul ist bekanntlich kein individueller Begriff, sondern eine Begriffskategorie zu verstehen, indem nämlich jeder besonderen Art der Beanspruchung auch ein besonderer Modul entspricht. Diese verschiedenen Moduln stehen zu einander theils in rein formal-mathematischer Beziehung, z. B. der Biegungsmodul zum Dehnungsmodul  $E$ , sodass man die Durchbiegung eines Stabes kennt, wenn man den Dehnungsmodul  $E$  des Materials kennt und umgekehrt, theils in einer Beziehung, in welche andere Elasticitätsconstanten, praktisch meist die Elasticitätszahl  $\mu$  (Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation) eingehen. Für die Ermittlung von  $E$  ist dieser Fall misslicher als der erstere, weil man  $\mu$  nicht mit derselben Genauigkeit wie die Moduln angeben bez. ermitteln kann; z. B. kann man die Torsion eines Stabes aus  $E$  oder umgekehrt  $E$  aus der Torsion nur ungefähr berechnen; um beide Grössen,  $E$  und  $\mu$ , genau zu erhalten, muss man zwei Arten von Beanspruchung, z. B. Biegung und Torsion, combiniren, womit natürlich grösserer Zeit- und Materialaufwand verbunden ist. Ueberhaupt erfordern Dehnungs-, Biegungs- und Drillungsbeobachtungen Materialstücke von beträchtlicher Längenausdehnung, deren sämmtliche Dimensionen minutiös gemessen werden müssen, und für jeden Versuch kommt die tadellose Beschaffenheit dieses ganzen Stückes in Betracht.



Demgegenüber ist es wünschenswerth, eine Methode zu besitzen, welche 1. direct und durch möglichst einfache Rechnung einen bestimmten, an sich interessanten Modul liefert, 2. aus diesem ohne genaue Kenntniss von  $\mu$  und ohne Combination mit anderen Versuchen den Dehnungsmodul hinreichend genau zu berechnen erlaubt, 3. geringen Zeitaufwand, 4. geringen Materialaufwand erfordert und 5. bei jedem einzelnen Versuche nur Voraussetzungen über die Beschaffenheit des winzigen, bei diesem Versuche benutzten Theiles des Körpers macht. Alle diese Ansprüche befriedigt diejenige Art der Beanspruchung, welche man als Eindringung bezeichnen kann, und welche in dem Druck einer Kugelfläche auf eine ebene Fläche desselben Materials besteht. Liegt einmal der von mir <sup>1)</sup> beschriebene, auch dem vorliegenden Zwecke angepasste Härteapparat vor, so liefert die Methode zunächst direct den Eindringungsmodul  $E'$  nach der einfachen Formel

$$E' = 12 \rho q,$$

wo  $\rho$  der Krümmungsradius der Linse und  $q$  der Quotient des Druckes  $p$  durch den Cubus des Durchmessers  $d$  der kreisförmigen Druckfläche ist; jener ( $\rho$ ) ist aus dem Schleifprocess mit grosser Genauigkeit bekannt, kann übrigens auch leicht nachgeprüft werden, dieser ( $q$ ) ergiebt sich aus einer mit steigenden  $p$  angestellten Versuchsreihe, bei der die  $p$  und  $d$  mikroskopisch beobachtet werden, als Mittel zahlreicher Einzelwerthe, die ihrerseits, da sie innerhalb des Bereiches der elastischen Vollkommenheit constant sein müssen, ein Kriterium dafür abgeben, wie weit man in der Drucksteigerung gehen darf; man wird alsdann gut thun, aus mehreren Versuchsreihen nochmals das Mittel zu nehmen. Nun misst aber die Druckfläche bei den in Betracht kommenden Drucken meist nach kleinen Bruchtheilen eines Quadratmillimeters, so dass man mit einer einige Millimeter dicken <sup>2)</sup> Platte schon mehrere Versuchsreihen ausführen kann, und ebenso lässt sich die Linse, wenn  $\rho$  klein gewählt wird (1—5 mm), aus Stücken

1) Auerbach, Gött. Nachr. 6. Dec. 1890; Wied. Ann. 43. p. 61. 1891; Rep. d. Phys. 27. p. 231; Smiths, Inst. Rep. 1891. p. 207. 1893.

2) Die Dicke darf nicht so klein sein, dass eine, wenn auch minimale Durchbiegung zu befürchten wäre.

von wenigen Cubikmillimetern herstellen. Man sieht also, dass die Methode mit äusserst wenig Material, das übrigens auch nicht durchweg tadellos zu sein braucht, auskommt und hierin selbst die von Voigt aufs höchste verfeinerte Biegungs- und Drillungsmethode<sup>1)</sup>, der sie an Genauigkeit allerdings nicht ganz ebenbürtig ist, ebenso sehr übertrifft, wie durch die Zahl und Einfachheit der erforderlichen Messungen und Rechnungen.

Ferner erlaubt die Methode, aus dem direct ermittelten Eindringungsmodul  $E'$  den Dehnungsmodul  $E$  nach der Formel

$$E = E' (1 - \mu^2)$$

abzuleiten, in welcher  $\mu$  keinen sonderlich grossen und einen desto geringeren Einfluss ausübt, je kleiner es ist. Der resultirende Fehler von  $E$  wird also sehr viel kleiner sein als der Fehler von  $\mu$ , welchen man beim Einsetzen eines nur ungefähr bekannten  $\mu$  begeht. Nun weiss man, dass  $\mu$  für harte Körper zwischen 0,1 und 0,2, für mittlere zwischen 0,2 und 0,3 und für weiche (von ganz weichen abgesehen) zwischen 0,3 und 0,4 liegt; setzt man also in Fällen, wo weitere Anhaltspunkte nicht vorliegen, z. B. für einen harten Körper  $\mu = 0,15$ , also  $\mu^2 = 0,0225$  und  $(1 - \mu^2) = 0,9775$ , so ist der äusserste Fehler des Resultates etwa 2 Proc., der wahrscheinliche aber jedenfalls kleiner als 1 Proc.; eine grössere Genauigkeit können aber die meisten Moduln ohnehin nicht beanspruchen. Man kann also sehr einfach  $E$  aus  $E'$  ableiten, indem man  $E'$ , wenn das Material äusserst hart ist, um 1—2 Proc., bei sehr hartem (wie härtestes Crown Glas) um 3—4 Proc., bei mittelhartem um 5—6 Proc., bei Material wie Flintglas um 7 bis 8 Proc., bei weichem um 9—10 Proc. und bei sehr weichem um 11—12 Proc. (mehr wird kaum vorkommen) verkleinert.

#### Korund.

Als Beispiel diene Korund, dessen Elasticitätsmodul bisher noch nicht bekannt gewesen ist. Für die Beanspruchung in der Richtung der Hauptaxe diene eine kleine Platte und eine Linse mit dem Radius  $\rho = 2$ . Um von den Verhältnissen eine deutlichere Vorstellung zu geben, habe ich alle Zahlen auf die üblichen Maasse (kg für die Drucke  $p$ , mm für die Durchmesser  $d$ ) umgerechnet.

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1886, Nr. 3; Wied. Ann. 31. p. 474. 1887.

1. Reihe			2. Reihe			3. Reihe		
<i>p</i>	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>q</i>
2,23	0,100	2230	1,47	0,089	2085	0,98	0,074	2419
3,46	0,115	2275	3,46	0,113	2397	1,47	0,089	2085
5,44	0,132	2365	8,38	0,159	2084	2,23	0,102	2101
8,38	0,159	2104	13,28	0,180	2277	3,46	0,115	2275
11,32	0,177	2041	18,18	0,204	2142	5,44	0,133	2312
14,26	0,185	2252	21,12	0,218	2038	8,38	0,154	2295
17,20	0,202	2086	24,06	0,237	1808	13,28	0,181	2240
20,14	0,218	1944	27,00	0,248	1770	18,18	0,208	2020
23,08	0,230	1897	<i>q</i> = 2197			23,08	0,222	2109
26,02	0,237	1957				27,98	0,242	1976
<i>q</i> = 2193						<i>q</i> = 2206		

Wie man sieht, bewegen sich die Werthe von *q* bis zu zu einem gewissen Werthe von *p* um einen constanten Mittelwerth herum, nehmen jedoch bei grösseren Drucken ab; für die Bildung des Mittelwerthes sind nur die ersteren, durch eine Klammer verbundenen Werthe zu benutzen, die Mittelwerthe selbst sind am Fusse der Columnen angegeben. Bildet man aus ihnen das Hauptmittel und berechnet aus der Abweichung aller Einzelwerthe den wahrscheinlichen Fehler des Resultates, so erhält man

$$q = 2199 \pm 20$$

und damit

$$E' = 52\,800 \pm 500.$$

Zieht man schliesslich hiervon, da es sich um ein äusserst hartes Material handelt,  $1\frac{1}{2}$  Proc. ab, so erhält man abgerundet

$$E = 52\,000 \pm 800.$$

Es ist dies bei weitem der grösste bisher ermittelte Elasticitätsmodul, etwa  $2\frac{1}{2}$  mal so gross wie der des Stahles.

Beiläufig sei bemerkt, dass einige Versuche mit versehentlich schief orientirten Platten und Linsen wesentlich kleinere Werthe, im Mittel etwa 46 000 ergaben; dieser Zahl kommt aber keine weitere Bedeutung zu, da die Beanspruchungsrichtung keine ausgezeichnete war und somit das Minimum von *E'* noch kleiner sein kann.

## Topas.

Beanspruchung in der Richtung senkrecht zur Basis. Von den benutzten Stücken stammte I aus Sachsen, III und IV von unbekannten, aber beide von demselben Orte, V aus Brasilien, die Linsen hatten theils  $q = 2$ , theils  $q = 5$ . Aus den 22 Versuchsreihen ergaben sich folgende Werthe von  $q q$ , und zwar in den Beobachtungsmaassen (Einheit für Längen  $\frac{1}{27}$  mm, für Drucke 0,0098 K):

I.		III	VI	V	
$q = 2$	$q = 5$	$q = 2$	$q = 2$	$q = 2$	$q = 5$
12,90	12,30	12,96	12,60	13,26	13,45
12,15	12,15	12,80	12,84	13,40	13,15
12,70	12,22				13,30
12,36	12,45				13,30
12,76	12,00				13,00
12,20					
12,51	12,22	12,88	12,72	13,33	13,24
12,38				13,29	

Wie man sieht, weichen die Zahlen für verschiedene Sorten stärker voneinander ab, als die für eine und dieselbe Sorte, womit auch übereinstimmt, dass die demselben Fundorte entstammenden Sorten III und IV nahezu gleiche Zahlen ergeben; nimmt man aus ihnen demgemäss das Mittel: 12,80, so erhält man für

$$\text{I: } E' = 28700 \pm 150$$

$$\text{III und IV: } E' = 29600 \pm 120$$

$$\text{V: } E' = 30800 \pm 100$$

Es hat also brasilianischer Topas die grösste, sächsischer die kleinste Elasticität. Will man von diesen Unterschieden absehen und einen Mittelwerth für Topas schlechthin bilden, so erhält man:

$$E' = 29500$$

und, indem man 2 % abzieht, rund

$$E = 29000$$

Für Topas liegt schon eine Bestimmung von  $E$ , und zwar eine sehr sorgfältige, von Voigt<sup>1)</sup> mittelst Biegung und Drillung durchgeführte, vor. Sein mit dem unsrigen zu vergleichender Werth ist 26500. Nun ist zwar diese Vergleichung nicht streng erlaubt, weil bei unseren Beobachtungen zwar die Axe der Beanspruchung wie bei Voigt senkrecht zur Basis ist, das ganze System der Beanspruchungen aber bei uns einen Kegel erfüllt; indessen kann dies nicht entfernt die grosse Differenz erklären, diese rührt vielmehr jedenfalls von der Verschiedenheit des Materials her. Der Voigt'sche Topas stammte nämlich aus dem Ural; da nun die Differenz zwischen Voigt und I nicht grösser ist, als die zwischen I und V, so liegt in ihr an sich nichts Auffälliges; immerhin wäre es wünschenswerth, zur Controle entweder Uraltopas der Eindringungsmethode oder brasilianischen der Biegungs- und Drillungsmethode zu unterwerfen.

#### Beryll.

Drei verschiedene Platten, eine davon (III) einem als Smaragd bezeichneten Stücke entnommen; Beanspruchung in der Axenrichtung.

Werthe von  $\rho q$ :

I		II		III*
$q=2$	$q=5$	$q=2$	$q=5$	$q=5$
9,40	8,95	9,56	9,45	9,25
9,12	9,10	9,98	9,05	
9,06	8,90		9,45	
9,19	8,98	9,77	9,32	9,25
9,08		9,50		

Es wird hiermit  $\rho q = 9,28 \pm 0,06$  und, auf die richtigen Maasse umgerechnet,

$$E' = 21500 \pm 150.$$

Schliesslich durch Abzug von 2%

$$E = 21100.$$

Diese Zahl ist reichlich 2% kleiner als die von Voigt gefundene (21650).

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1887, Nr. 19; Wied. Ann. **34**, 981, 1888.

Ausserdem wurden auch an zwei Flächen Versuche ausgeführt, bei denen die Beanspruchung senkrecht zur Hauptaxe erfolgte; es waren dies die beiden anderen Flächen eines durchweg polirten Parallelepipeds, dessen erste Fläche oben mit II bezeichnet wurde. Sie ergaben folgende Werthe von  $\rho q$ :

IIa		IIb	
$\rho = 2$	$\rho = 5$	$\rho = 2$	$\rho = 5$
10,32	10,15	10,40	10,25
10,28	10,15		10,15
	9,90		10,25
10,30	10,07	10,40	10,22
10,18		10,26	

Das Hauptmittel ist also  $10,21 \pm 0,04$ , damit wird

$$E = 23640 \pm 100$$

und

$$E = 23200,$$

was mit dem Voigt'schen<sup>1)</sup> Werthe (23120) fast genau stimmt. Es ist beachtenswerth, dass die Elasticität des Berylls senkrecht zur Axe grösser, die Härte dagegen kleiner ist, als in der Axenrichtung.

#### Apatit.

Es wurden zwei Platten (I und II) benutzt, und zwar von der einen beide Flächen (Ia und Ib); die Beanspruchungsrichtung war stets die der Hauptaxe.

Werthe von  $\rho q$

Ia		Ib		II	
$\rho = 2$	$\rho = 5$	$\rho = 2$	$\rho = 5$	$\rho = 2$	$\rho = 5$
6,26	6,24	6,18	6,15	6,32	6,45
6,52		6,04	6,12	6,40	6,50
6,28		6,32	5,92	6,00	6,50
6,04			6,15		
6,40					
6,30	6,24	6,18	6,00	6,24	6,48
6,29		6,13		6,36	

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1886, Nr. 3; Wied. Ann. 31. p. 474.

Das Hauptmittel ist also  $\varrho q = 6,26 \pm 0,03$  und damit

$$E' = 14490 \pm 70.$$

Da die Härte des Apatits etwa der mittelharter Gläser gleichkommt, hat man nach dem obigen Schema 5 % abzuziehen, um  $E$  zu erhalten und findet abgerundet

$$E = 13800$$

Soweit ich übersehe, ist der Elasticitätsmodul des Apatits bisher noch nicht bekannt gewesen; er übertrifft den zahlreicher anderer Stoffe, die ihrerseits den Apatit an Härte übertreffen (Quarz, Adular, härtere Gläser etc.)

#### Quarz.

Beanspruchung in der Richtung der Hauptaxe. Zwei Platten (I und II), für die eine zwei getrennte Serien von Versuchsreihen (Ia und Ib).

Werthe von  $\varrho q$ :

Ia			Ib			II		
$\varrho = 1$	$\varrho = 4$	$\varrho = 12$	$\varrho = 1$	$\varrho = 4$	$\varrho = 12$	$\varrho = 1$	$\varrho = 4$	$\varrho = 5$
4,77	4,60	4,37	4,60	4,56	4,46	4,88	4,71	4,53
4,44	4,45	4,29	4,65	4,60			4,83	4,61
4,78	4,57	4,14	4,80				4,71	
4,41	4,42	4,53	4,50					
	4,50	4,47						
		4,38						
		4,43						
		4,39						
		4,32						
		4,37						
		4,48						
4,60	4,51	4,38	4,64	4,58	4,46	4,88	4,75	4,57
4,46			4,59			4,71		

Das Hauptmittel wird  $\varrho q = 4,59 \pm 0,025$ , damit

$$E' = 10620 \pm 60$$

und, nach Abzug von 3 % (sehr hartes Material s. o.)

$$E = 10300,$$

in genauer Uebereinstimmung mit der Zahl von Voigt.<sup>1)</sup>

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 474 u. 701. 1887.

## Adular.

Beanspruchungsrichtung  $\perp$  Basis; zwei eigentliche Adulare (I und II) und ein Sanidin.

Werthe von  $q q$ :

Adular I		Adular II	Sanidin	
$q=2$	$q=5$	$q=5$	$q=2$	$q=5$
3,86	3,45	3,65	3,36	3,45
			3,48	3,45
			3,44	
			3,66	
3,86	3,45	3,65	3,48	3,45
3,655			3,47	

Man erhält also für

$$\text{Adular: } E' = 8460 \pm 180$$

$$\text{Sanidin: } E' = 8030 \pm 70$$

und hieraus, durch Abzug von 4 %:

$$\text{Adular: } E = 8120$$

$$\text{Sanidin: } E = 7710$$

Stoff	Richtung	$E'$	$E$
Korund	Hauptaxe	52800	52000
Bras. Topas	$\perp$ Basis	30800	30200
Sächs. Topas	$\perp$ Basis	28700	28100
Beryll	$\perp$ Hauptaxe	23640	23200
Beryll	Hauptaxe	21500	21100
Apatit	Hauptaxe	14490	13800
Quarz	Hauptaxe	10620	10300
Flusspath	$\perp$ Oct.	10010	9110
Kalkspath	$\perp$ Spaltfläche	9360	8440
Adular	$\perp$ Basis	8460	8120
Gläser	Barythorosilicat	8190	7950
	Borosilicat	7600	7300
	Kalisilicat	7110	6800
	Flint	5950	5470
	Schwerstes Flint	5590	5090
	Natronthonerdeborat	4975	4700



Der natronreiche Sanidin ist also merklich schwächer elastisch als der gewöhnliche Adular (wie er auch weniger hart ist). Auch dieser Werth scheint von anderer Seite noch nicht bestimmt worden zu sein.

Zum Schlusse mögen die obigen Zahlen unter Beifügung einiger schon früher nach der Eindringungsmethode ermittelter Moduln zusammengestellt werden.

Jena, April 1896.

# 10. Zur Frage betreffend den Einfluss der Phasen auf die Klangfarbe; von L. Hermann.

Vor zwei Jahren habe ich für die Helmholtz'sche Lehre, dass die Klangfarbe durch die Phasenverhältnisse der Partialtöne nicht beeinflusst wird, gegenüber der entgegengesetzten Meinung R. König's, neue experimentelle Beweise beigebracht.<sup>1)</sup> Gegen diese Arbeit hat letzterer lebhaften Widerspruch erhoben<sup>2)</sup>, und ich bin insofern im Nachtheil, als einem erheblichen Theile der Leser dieser Zeitschrift meine Arbeit nicht leicht zugänglich sein dürfte. Da, wenn König Recht hätte, die ganze Helmholtz'sche Theorie der Klangwahrnehmung aufgegeben werden müsste, halte ich es für geboten, auf König's Bemerkungen kurz zu antworten.

1. Von meinen Versuchen mit zwei *Stimmgabeln* können diejenigen mit reinem Octavenverhältniss hier unerwähnt bleiben, weil König gegen sie keine Einwände erhebt. Um so entschiedener wendet er sich gegen meine Behauptung, dass man, wenn die Grundnote ein wenig verstimmt ist, sodass die Phasencoincidenzen sich periodisch ändern, ausser den beiden Stimmgabeltönen nichts weiter hört, als die Schwebungen der reinen Octave mit dem ersten Oberton der verstimmten Grundnote. König wirft mir vor, ich hätte nicht darauf Rücksicht genommen, dass er selbst schon 1876, und Sir William Thomson (jetzt Lord Kelvin) 1878 denselben Versuch angestellt hat, und zwar mit ganz anderem Erfolge. Nun, ich habe denjenigen, der schon 1863 die Schwebungen der verstimmten Octave, und zwar als „ein den Orgelbauern längst bekanntes Factum“ erörtert hat, nämlich Helmholtz<sup>3)</sup>, ausdrücklich citirt, und mich seiner einfachen Erklärung, die ich auch für Stimmgabelversuche zutreffend fand, angeschlossen.

1) L. Hermann, Arch. f. d. ges. Physiol. 56. p. 467. 1894.

2) R. König, Wied. Ann. 57. p. 555. 1896.

3) H. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. p. 195 u. 275. 1863 (4. Aufl. p. 207 u. 302. 1877).

König's Arbeit von 1876 war mir natürlich sehr wohl bekannt, ich habe sie nur deshalb nicht erwähnt, weil in ihr auf die Phasenfrage gar nicht Bezug genommen, und namentlich die von mir aufgeworfene specielle Frage, ob die Erscheinungen von Obertonschwebungen herrühren, und ob die Zahl der gehörten Schwebungen der Identität oder Nichtidentität der Eindrücke *a* und *c* (vgl. unten) entspricht, durchaus nicht berührt wird; in einer späteren Arbeit (von 1881) hat allerdings König, wie ich sehe, ganz kurz auch die Stösse verstimmter Intervalle für die Phasenfrage zu verwerthen gesucht. Thomson's Arbeit<sup>1)</sup>, welche hier am Orte überhaupt nicht vorhanden ist, war mir dagegen unbekannt; erst nach König's Erwähnung habe ich sie mir verschafft.

König hat nun aber meine Darstellung leider sehr ungenau gelesen. Denn er deutet meine Worte, ich hätte „hiervon nicht das mindeste“ gehört, seltsamerweise so, als hätte ich überhaupt nichts von „Tonschwankungen“ wahrgenommen, während ich so deutlich wie möglich berichtet habe, dass ich zwar Schwebungen gehört habe, aber nicht diejenige doppelt so grosse Zahl, welche hätte auftreten müssen, wenn sie von den Phasenverschiebungen herrührten. Nur aus diesem Missverständniss ist es begreiflich, dass König über meine Angaben so ausserordentlich erstaunt sein und meinen Versuch als „missglückt“ bezeichnen konnte.

In Thomson's Arbeit sehe ich zu meiner Freude genau dieselben Argumentationen und dieselben thatsächlichen Beobachtungen, welche ich angegeben habe; nur die Schlüsse sind aus einem leicht ersichtlichen Grunde andere. Der Sachverhalt ist in aller Kürze folgender.

Beim Zusammenklange der verstimmten Octave: 101 und 200 ganze Schwingungen pro Secunde, folgen die vier von mir und schon von Thomson dargestellten Hauptfälle der Phasencoincidenz<sup>2)</sup> in jeder Secunde zweimal, d. h.

$$a, b, c, d, \quad a, b, c, d.$$

1) Thomson, Proc. of the Roy. Soc. of Edinb. 9. p. 602. Taf. 5. 1878.

2) Thomson's Curven beziehen sich auf ungleiche Amplituden beider Töne (im umgekehrten Verhältniss der Quadrate der Schwingungszahlen), die meinigen auf gleiche.

*a* und *c*, ebenso *b* und *d*, sind gegenseitige Umkehrungen in Bezug auf das Vorzeichen der Ordinaten. Aus einem sehr sicheren Versuch (vgl. unten) hatte ich geschlossen, dass das Ohr blossе Ordinatenumkehrungen nicht unterscheiden kann, sodass *c* wie *a*, *d* wie *b* klingen muss, also in jeder Secunde der Eindruck, wenn die Phasen überhaupt Einfluss hätten, viermal wechseln müsste:

*a, b, a, b, a, b, a, b.*

In Wirklichkeit hört man aber nur zwei Abwechselungen pro Secunde.

Ich habe nun aus diesem Ergebniss geschlossen, dass die Phasen *keinen* Einfluss haben und dass die zwei gehörten Abwechselungen nichts anderes sind, als die Schwebungen des ersten Obertones der verstimmten Grundnote (202) mit der reinen Octave (200). Diese einfache Erklärung habe ich darin bestätigt gesehen, dass die Abwechselungen am deutlichsten sind, wenn die Octave relativ schwach angestrichen wird, sodass sie etwa von gleicher Intensität ist, wie der erste Oberton der Grundnote.

Diese letztere Beobachtung erwähnt auch Thomson an einer von König nicht abgedruckten Stelle (p. 610), und sagt sogar ausdrücklich, dass die angeführte Erklärung dadurch sehr begünstigt wird. Er verwirft sie, wie er bestimmt sagt, *nur* deswegen, weil er meint, dass die König'schen Resonanzstimmgabeln reine, obertonfreie Töne geben. Hätte er gewusst, was seitdem vielfach constatirt ist<sup>1)</sup>, dass die Obertöne vorhanden sind, so wäre er zu demselben Schlusse gelangt wie ich. So aber schliesst er umgekehrt, dass erstens die Stösse unreiner Octaven von den Phasenverschiebungen herrühren, zweitens, dass das Ohr, da man im angegebenen Falle nur zwei und nicht vier Schwebungen hört, die Eindrücke *a* und *c*, *b* und *d* nicht als identisch empfindet, also die Ordinatenrichtung (push und pull) unterscheiden kann.

Für die Erklärung aus den Obertönen sprechen übrigens ausser dem genannten noch mehrere andere Umstände. Nach

1) Zusammengestellt findet man die betreffenden Angaben und eigene Versuche in der soeben erschienenen Arbeit von Stumpf (Wied. Ann. 57. p. 673 f. 1896.

allen Beobachtern sind die Schwebungen verstimmter Intervalle um so schwerer wahrzunehmen, je incommensurabler das Intervallverhältniss ist. Um so höhere Obertöne kommen aber in der That in Betracht, wie folgende Beispiele zeigen, in welchen die miteinander schwebenden Obertöne angegeben sind:

Verstimmte	Tieferer Ton	Höherer Ton
Octave 1 : 2	1. Oberton	Grundton
Duodecime 1 : 3	2. "	"
Quinte 2 : 3	2. "	1. Oberton
Quarte 3 : 4	3. "	2. "

Ferner hört man bei der verstimmten Octave die Schwebungen, wie schon König bemerkt hat, nicht selten in der Weise, dass beide Töne scheinbar alternirend auftreten. Auch dies ist leicht verständlich: die Octave wird durch das Schweben mit dem 1. Oberton der verstimmten Grundnote abwechselnd stärker und schwächer, und nach bekanntem Contrastprincip entsteht der Eindruck, als ob sie im letzteren Falle jedesmal verschwände und dem continuirlichen Grundton Platz machte.

Endlich scheint König die Schwebungen verstimmter Intervalle nicht eigentlich als Klangfarben-, sondern mehr als Intensitätswechsel der zusammengesetzten Schwingung zu erklären; dann aber können sie auch nicht als Beweis für einen Einfluss der Phasen auf die Klangfarbe gelten (vgl. auch weiter unten). Diese Auffassung wird aber erst dann der hier vertretenen vorgezogen werden können, wenn es gelingt, die Erscheinung auch mit absolut einfachen Tönen darzustellen, und selbst dann bliebe noch der (auch von Thomson durch einen kurzen Vorbehalt berücksichtigte, aber nicht erledigte) Einwand übrig, dass nach Helmholtz einfache Töne im Ohre selbst Obertöne hervorrufen können.

2. König hat sich zum Nachweis des Phaseneinflusses ganz besonders auf Versuche mit seiner *Wellensirene* gestützt, und die gegen die Leistungen derselben erhobenen Bedenken soeben in einer besonderen Arbeit<sup>1)</sup> zu beseitigen sich bemüht. Diese Arbeit ist voll von sinnreichen Versuchen, reicht aber doch bei weitem nicht aus, zu beweisen, dass, wie König voraussetzt, und wie es zu entscheidenden Versuchen über die

1) König, Wied. Ann. 57. p. 339. 1896.

Phasenfrage unerlässlich wäre, die Wellensirene einen akustischen Vorgang erzeugt, dessen zeitlicher Verlauf genau den Ordinaten der angeblasenen Curve entspricht; dass ich sie trotzdem als eine für viele Aufgaben unschätzbare Erfindung betrachte, habe ich schon früher ausgesprochen. Bisher stellte man sich vor, die Sirene mache durch gesetzmässige Aenderung der Spaltweite eine periodisch sich ändernde Ausströmung. In diesem Falle würde man sowohl von jeder Trägheit der Lufttheilchen als auch von jeder Rückwirkung der periodischen Ausströmung auf den Druck im Rohre abzusehen haben, um zu begreifen, dass der Vorgang eine der Curvenordinate entsprechende Verdichtung der Luft hervorbringen sollte. Neuerdings aber betrachtet König die Ausströmung als continuirlich durch die ganze Spalllänge geschehend, und in die so entstehende stets gleich bleibende Lamelle bewegter Luft greife das Wellenblech intercoupirend ein. Merkliche Stauungen soll das Blech nicht hervorbringen, sondern einfach den Theil der Lamelle, welchen es abschneidet, seitlich ablenken. Wenn es sich so verhielte, so wäre es schwer begreiflich, dass überhaupt ein Ton entsteht. Uebrigens hat jetzt König selbst<sup>1)</sup>, und gleichzeitig auch Stumpf<sup>2)</sup>, mehr oder weniger bedeutende Abweichungen des entstehenden Klanges von der theoretisch erwarteten Beschaffenheit, namentlich Obertöne bei reinen Sinuscurven, constatirt.

Meine Bemerkungen gegen die Phasenversuche an der Wellensirene knüpften in erster Linie an die Curven

$$\cos x + \frac{1}{4} \cos 2x + \frac{1}{8} \cos 3x + \dots$$

(König's 2. Curve der oberen Reihe in diesen Annalen 14. p. 381. 1881, bei mir Curve II) und

$$-\cos x - \frac{1}{4} \cos 2x - \frac{1}{8} \cos 3x - \dots$$


(König's 4. Curve der oberen Reihe l. c., bei mir Curve IV) an, welche gegenseitige Umkehrungen, d. h. Vertauschungen von Blech und Lichtem darstellen. Curve II gibt einen äusserst scharfen, Curve IV einen sehr sanften Klang. Dies bezeichnet König so, dass die Phasenverschiebung um  $\frac{1}{4}$  Periode stets

1) König, l. c. p. 376.

2) Stumpf, Wied. Ann. 57. p. 677. 1896.

scharfen, diejenige um  $\frac{3}{4}$  Periode stets sanften Klang gibt; diese Phasenverschiebungen ergeben sich nämlich, wenn man beide Curven in Sinusreihen mit durchweg positiven Gliedern schreibt. Wie willkürlich diese Auffassung ist, folgt schon daraus, dass sie für Curven mit nur ungeraden Gliedern nicht passt, denn hier macht die Phasenverschiebung  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{3}{4}$ , oder die Vertauschung von Blech und Lichtem, keine Form- und keine Klangdifferenz; beide Curven können hier identisch geschrieben werden:

$$\cos x + \frac{1}{9} \cos 3x + \dots$$

Ich hatte die Ursache des Klangunterschiedes darin vermuthet, dass bei Curve II die Spalte immer nur für relativ kurze, in IV für relativ lange Zeiten freigegeben wird. König wendet hiergegen ein, der Klang von IV werde auch dann nicht schärfer, wenn man zwischen je zwei Freigebungen eine längere geschlossene Strecke einschaltet.<sup>1)</sup> Aber in Curve II bilden die Lichtungen scharfe spitze Winkel, und die Schärfe des Klanges hat fast sicher ihren Grund in diesem ausserordentlich plötzlichen Freigeben und Wiederschliessen des betreffenden Spalttheiles. Das beweist ganz sicher folgender Vergleich. Ich habe ein Blech von der Form  und ein entsprechendes umgekehrtes mit Vertauschung von Blech und Lichtem anfertigen lassen und angeblasen; das eine hat also schmale Zähne, das andere schmale Einschnitte; *das letztere gibt einen äusserst scharfen, das erstere einen äusserst schwachen Klang.* Ich zweifle sehr, dass König, der diesen Versuch leicht wiederholen kann, es unternehmen wird, denselben ebenfalls auf Phasendifferenzen, etwa von  $\frac{3}{4}$  und  $\frac{1}{4}$ , zurückzuführen. Die Schärfe bei Curve II rührt eben von der Anblasung schmaler Spalten des Curvenbleches her.

Dass nun überhaupt zwei einander in der angegebenen Weise complementäre Bleche, an der Wellensirene angeblasen, zwei Vorgänge hervorrufen, welche sich nur durch die Richtung der Luftbewegungen in jedem Augenblicke unterscheiden, oder in denen, um mit Lord Kelvin zu reden, nur „push“ und „pull“ vertauscht sind, wird niemand im Ernste behaupten wollen; hierzu ist der ganze schallerzeugende Vorgang an der

1) König, l. c. p. 349, Fig. 4.

Sirene viel zu unsymmetrisch nach beiden Hauptrichtungen. Den schlagendsten Gegenbeweis aber liefert folgender einfache Versuch. Bläst man König's Curven II und IV *gleichzeitig* an, und zwar so, dass die Spalten genau complementären Ordinaten gegenüberstehen<sup>1)</sup>, so müsste, wenn die Sirene König's Voraussetzungen entspräche, streng genommen gar nichts gehört werden, weil die Summe der freigegebenen Theile beider Spalten stets genau die gleiche bleibt. Zum mindesten müssten beide Anblasungen sich gegenseitig in ihrer Wirkung bedeutend schwächen. Statt dessen hört man aber beide Klänge völlig ungeschwächt.<sup>2)</sup>

Damit ist aber unwiderleglich bewiesen, dass die Leistung der Wellensirene keineswegs der theoretischen Voraussetzung entspricht, und dass speciell die Versuche mit den complementären Curven II und IV durchaus nicht den Schluss gestatten, dass das Ohr Richtungsumkehrung der Schallbewegung erkennen kann. Dass dies letztere *nicht* der Fall ist, wird, ganz abgesehen von meinem Ordinatenumkehrversuch am Phonographen (vgl. unten), schon dadurch bewiesen, wie ich bereits in meiner Arbeit hervorgehoben habe, dass von einer Beeinflussung der Klangfarben durch Reflexion des Schalles nichts bekannt ist, obwohl jede Reflexion an starren Wänden eine Richtungsumkehrung und damit Phasenverwerfung bewirkt.

Ich wiederhole ferner, dass nach König der Einfluss der Amplituden der Partialtöne ungleich geringer sein müsste, als derjenige ihrer Phasen; denn die Curven II und IV, in denen *nur* die Phasen verschieden sind, klingen weit verschiedener, als irgend eine Curve mit sämtlichen, und irgend eine andere mit nur ungeraden Partialtönen. Dies widerspräche aber unzähligen Erfahrungen der Klanganalyse, welche zeigen, dass das Charakteristische jeder Klangfarbe in der relativen Vertretung der Partialtöne begründet ist.

1) Man kann dies leicht erreichen, weil die Curven II und IV auf *verschiedenen* Blechen ausgeschnitten sind, und die sie tragenden Räder auf der gemeinsamen Axe, auf welche sie aufgetrieben sind, sich beliebig gegeneinander verstellen lassen.

2) Denselben Versuch habe ich mit gleichem Erfolge an den beiden neuen Blechen nach dem oben abgebildeten Schema angestellt.



Das, was ich mit Schrägstellung der Spalten beobachtet habe, gibt König als richtig zu, und bemängelt nur meinen Ausdruck für das Beobachtete. Ich darf hier nach einer brieflichen Mittheilung vom December vorigen Jahres anführen, dass Hr. Prof. Stumpf in analogen Versuchen, ohne von der betreffenden Stelle meiner Arbeit zu wissen, zu genau derselben Ausdrucksweise wie ich gelangt ist. König meint, wenn ich die aus der Neigung der Spalten resultirende Deformirung der Curven beachtet hätte, würde ich alles mit seiner Anschauung im Einklang gefunden haben. Ich habe diese Deformirung durch Construction festgestellt, ohne in der Phasenverschiebung den Schlüssel zu finden; es ist aber umgekehrt König's Aufgabe, zu begründen, dass die durch die Neigung entstehenden Klangveränderungen auf bestimmten Phasencoincidenzen beruhen.

Die Versuche mit der Wellensirene der zweiten Art, an welcher gleichzeitig *mehrere einfache* Sinuscurven mit Phasenverschiebung angeblasen werden, und in welchen König ebenfalls einen besonders scharfen Klang bei Phasendifferenzen von  $\frac{1}{4}$  Periode beobachtet hat, konnte ich nicht wiederholen, weil mir der Apparat nicht zur Verfügung steht. Aber einen gewissen Ersatz haben mir Versuche geliefert, in welchen ich an der kleinen Wellensirene eine Sinuscurve von 10 Perioden, und eine zweite von 20 Perioden gleichzeitig angeblasen habe, unter Verschiebung der Phasen durch Verstellung der Räder auf der Axe (vgl. p. 397, Anm.). Ich fand eine ganz geringe, nicht einmal völlig sichere Verschiedenheit, je nachdem die Phasendifferenz  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{3}{4}$  betrug; im ersteren Falle eine zweifelhafte Verstärkung, nicht Verschärfung. Die Amplitudenmaxima sind ja in der That bei  $\frac{1}{4}$  Differenz am grössten; ich glaube aber, wie schon bemerkt, nicht, dass eine etwaige Intensitätsvermehrung des Eindrucks als Beweis für einen Einfluss der Phasen auf die *Klangfarbe* angesehen werden darf.<sup>1)</sup>

1) Vgl. auch oben p. 394. Nach der Helmholtz'schen Zerlegungstheorie muss es, wie ausdrücklich bemerkt sei, gleichgültig sein, ob die aus zwei einfachen Tönen resultirende Schwingung durch die Phasenverhältnisse grössere oder kleinere resultirende Amplitude erhält, da es nur auf die Amplituden der Componenten ankommt. Da aber das Ohr ausser dem klangzerlegenden wahrscheinlich noch andere schallwahr-

König spricht allerdings auch bei seinen Versuchen an der grossen Wellensirene von einer „Verschärfung“ des Klanges, und da ich, abgesehen von dem angeführten rudimentären Versuch, dieselben nicht wiederholen kann, so muss ich es, wie schon früher bemerkt, dahingestellt sein lassen, ob dieser letzte noch übrig bleibende experimentelle Beweis, gegenüber so vielen entgegenstehenden, den Sieg davontragen wird.

3. Ein ungleich feineres und untrüglicheres Mittel zur Entscheidung der Phasenfrage, als alle bisherigen, glaubte ich in Versuchen mit dem neuen Edison'schen Phonographen gefunden zu haben, den ich als „die vollkommenste aller Wellensirenen“ bezeichnet habe. Ich zeigte theoretisch, dass sowohl bei *zeitlicher* Umkehrung des akustischen Vorganges (Abscissenumkehrversuch), wie auch bei Umkehrung aller *Bewegungsrichtungen* (Ordinatenumkehrversuch) die Phasen aller Partialtöne unabhängig voneinander verändert, also ganz durcheinandergeworfen werden. Trotzdem bleibt in beiden Versuchen die Klangfarbe unverändert.

Die Einwände, welche König gegen diese Versuche erhebt, sind gänzlich unzureichend. Dass der Abscissenumkehrversuch mit angeblich gleichem Resultat schon von Jenkin & Ewing angestellt worden ist, würde ihm nichts von seiner Bedeutung rauben; aber diese Autoren haben nur mit dem alten Stanniol-Phonographen gearbeitet, und nur mit Sprachlauten, welche, wie ich in mehreren Arbeiten gezeigt habe, zur Entscheidung der Phasenfrage überhaupt nicht herangezogen werden dürfen, und überdies vom Stanniolphonographen nur äusserst unvollkommen wiedergegeben werden (man vergleiche nur die von den genannten Autoren auf diesem Wege gewonnenen Vokalcurven mit den meinigen). Nur mit musikalischen Klängen kann die Phasenfrage entschieden werden, und diese konnte der Stanniolphonograph überhaupt nicht reproduciren. Ueberrascht hat es mich, dass König meine Angabe, dass das Klavier bei zeitlich umgekehrter Reproduction verändert klingt, als Einwand gegen mich anführt; ich habe doch deutlich genug

nehmende Theile besitzt, so könnte immerhin auch die Gesamtintensität eine Rolle spielen. Damit wäre aber keineswegs bewiesen, dass für die eigentliche qualitative Klangunterscheidung, welche auf Zerlegung beruht, die Phasen irgend einen Einfluss haben.

gesagt, dass es sich hier durchaus nicht um Klangfarbenänderung, sondern um den zeitlichen Verlauf der *Intensität* handelt. Geschlagene und gezupfte Saiteninstrumente sind ausser durch die Klangfarbe dadurch charakterisirt, dass der Klang plötzlich entsteht und allmählich abklingt; wenn man diesen Verlauf umkehrt, muss der Charakter sich ändern. Dass die Umkehrungsversuche an der Wellensirene nicht maassgebend sind, wird keiner nochmaligen Begründung bedürfen. Weder bildet der Umstand, dass asymmetrische Curven einen Einfluss der Drehrichtung erkennen lassen, einen Einwand gegen die Abscissenumkehrversuche am Phonographen, noch der Umstand, dass, wie ich gefunden habe und König bestätigt hat, Vokalcurven bei beiden Drehrichtungen gleich klingen,<sup>1)</sup> eine Bestätigung derselben.

Fast noch mehr Werth als auf die zeitliche Umkehrung lege ich auf den Ordinatenumkehrversuch, gegen welchen König keine Einwände erhebt; um so mehr bedaure ich, dass er ihm anscheinend keine Bedeutung beilegt. Dem ungemein verschiedenen Klang der Curven II und IV an der Wellensirene, welche gegenseitige Ordinatenumkehrungen sind, und der, wie ich gezeigt habe, in Nebenumständen seine Ursache hat, steht die Thatsache gegenüber, dass man am Phonographen die „Vertauschung von push und pull“ in der bequemsten und sichersten Weise ohne jede Nebenstörung vornehmen kann, und die Klangfarben absolut unverändert bleiben, auch bei complicirten Musikstücken, Trios, Hornquartetten etc. Wie will König diesen Widerspruch erklären? In einem Musikstück kommen doch gewiss alle denkbaren Fälle vor, und seine Bemerkung, dass die Phasenveränderung nicht *immer* wahrnehmbaren Einfluss zu haben braucht, hilft hier nichts.

1) Ein hervorragender englischer Physiker schrieb mir im October 1894, er finde am Phonographen einen Einfluss der Drehrichtung auf die Klangfarbe des Vokals A, etwa in demselben Grade, als wenn ein A von einem Preussen oder einem Tyroler gesprochen wird. Ich habe darauf die Umkehrungsversuche mit Vokalen und auch mit Musik nochmals sorgfältig wiederholt, kann aber versichern, dass ich nicht den mindesten Einfluss der Drehrichtung wahrnehme. Denkbar ist es, dass bei gewissen weniger günstigen Lagen des Läuferhebels die Rückwärtsbewegung sich etwas weniger glatt vollzieht und so den Klang beeinflusst.

Durch den Ordinatenumkehrversuch, in Verbindung mit dem Nachweis der durch ihn bewirkten Phasenverwerfung, und schon durch die bereits erwähnte allgemeine Erfahrung bei der Reflexion, ist nicht allein die Phasenfrage entschieden, sondern auch mein oben erörterter Schluss aus dem Versuch mit der verstimmtten Octave und der Zahl der dabei auftretenden Schwebungen gesichert.

Auf einige weitere, nicht direct mit der Phasenfrage zusammenhängende Bemerkungen König's unterlasse ich an dieser Stelle einzugehen.

Königsberg i. Pr., Physiol. Instit., im April 1896.

## 11. *Zur Photographie in naturähnlichen Farben;* *von Paul Glan.*

In den verschiedenen Methoden zur Erzeugung von Bildern der Gegenstände vermittle der Photographie in Farben, welche ihren natürlichen ähneln, muss einmal durch Einschaltung besonderer absorbirender Stoffe, welche nicht alle gleich gut wirken, das überviolette Licht von der lichtempfindlichen Schicht abgehalten werden, und dann bei denjenigen Methoden, welche auf der Aufnahme der Gegenstände in drei Farben beruhen, besondere Sorgfalt auf die Wahl der farbigen Strahlenfilter — lichtabsorbirender gefärbter Stoffe — verwandt werden, durch welche der zur photographischen Bilderzeugung benutzten Lichtquelle diejenige Färbung ertheilt wird, welche nur bestimmte farbige Strahlen der Lichtquelle bei der herzustellenden einfarbigen photographischen Abbildung der Gegenstände zur Wirkung gelangen lässt. Bei der Aufnahme mit starken Lichtquellen kann es auch vorthellhaft sein, ihre überrothen, stark erwärmenden Strahlen auszuschliessen. Für die Zurückhaltung des übervioletten Lichtes, wohl auch zur Verminderung der photographisch stark wirksamen blauen und violetten Strahlen, wird als besonders geeignet eine Lösung von Victoriagelb oder Primulin angewandt. Alle diese lichtabsorbirenden Stoffe können nun wieder mit wechselnder Helligkeit der benutzten Lichtquelle verschieden zusammengesetzte Strahlungsmengen derselben hindurchlassen und dadurch kann dann auch ihre photographische Wirksamkeit verändert werden. Wenn sie bei einer gewissen Dicke von einer bestimmten Lichtquelle gewisse Strahlen soweit abschwächen, dass sie auf die lichtempfindliche Platte nicht mehr wirken, wird eine stärkere Lichtquelle diese Strahlen in noch photographisch wirksamer Menge hindurchsenden. Wenn man dagegen durch die Methode der Untersuchung diejenigen Strahlen, welche man von der photographischen Wirkung auszuschliessen wünscht, nicht allein abschwächt, was dann für verschiedene Lichtquellen in

verschiedenem Grade geschehen muss, sondern völlig ausschliesst, kann eine bestimmte Anordnung bei jeder Lichtquelle zur Anwendung gelangen.

Eine Herstellung eines Bildes von einem Gegenstande, der beliebig viele Strahlengattungen aussendet, in einer einzigen Strahlenart mit Ausschluss aller übrigen Strahlengattungen, und zwar bei einer gegebenen unveränderlichen Anordnung für Lichtquellen beliebiger Stärke, gestattet nun die Benutzung des Spectroteleskops, welches ich im neunten Bande dieser Annalen beschrieben habe. In der einfachsten Form ist es ein Spectroskop, am besten mit gerader Durchsicht, dessen Spaltrohrlinse von sehr kurzer Brennweite, etwa 3 cm, ist, und dessen Fernrohr in der Bildebene des Objectivs eine Blending mit spaltförmigem Ausschnitt enthält, auf der sich das Spectrum abbildet, während das Ocular desselben entfernt ist. Wenn man dieses Spectroteleskop mit dem Blendungsspalt vor das Auge hält und auf die Gegenstände richtet, sieht man sie in der Spectralfarbe, welche durch den Blendungsspalt tritt. Es können zur Verbesserung des Bildes, wenn es nöthig scheint, Linsen zwischen das Auge und den Blendungsspalt eingeschaltet werden. Setzt man an letztere die photographische Kammer, so wird von ihren Linsen auf der lichtempfindlichen Platte ein Bild in der betreffenden Spectralfarbe entworfen, bei völligem Ausschluss aller übrigen Strahlungsarten, der übevioletten, überrothen und der anderen Spectralfarben. Durch Veränderung der Breite des Blendungsspaltes oder des anderen Spaltes des Spectroteleskop kann dem Bilde auf der empfindlichen Platte die erforderliche Helligkeit gegeben werden. Bringt man in der Blending mehrere Spalten an, werden sich Bilder in Mischfarben aus mehreren Spectralfarben ergeben.

Dies Spectroteleskop mit der an seinem Blendungsspalte befestigten photographischen Kammer kann auch, und zwar mit seinem Spaltrohr, unmittelbar an das Ocular eines grösseren Fernrohres befestigt werden, das auf die abzubildenden Gegenstände gerichtet wird. Das Entwerfen des Bildes auf der lichtempfindlichen Platte kann hier durch passende Einstellung der photographischen Kammer oder des Fernrohres geschehen.

Ich möchte weiter vorschlagen, Sehpurpur und Sehgelb, die Pigmente der Netzhaut, in ihrer Wirkung als Farbensensibilatoren zu erproben. Da Chlorophyll sich als wirksam erwiesen hat, wäre ein Versuch auch mit jenen zu unternehmen. Man würde so die photochemische Wirkung des Lichtes auf die Netzhaut auf der lichtempfindlichen photographischen Platte erzeugen können. Die Herstellung von Negativen für verschiedene Farben und ihre photoxylographische Verwerthung zum Uebereinanderdrucken auf derselben Abbildungsfläche könnte den Holzdruck auf diesem Felde zur Geltung bringen.

Berlin, den 27. April 1896.

**12. Bemerkung zu der Abhandlung  
des Hrn. A. Oberbeck: „Ueber den Verlauf der  
electrischen Schwingungen bei den Tesla'schen  
Versuchen“; von Ad. Blümcke.**

In seiner Abhandlung über den Verlauf der electrischen Schwingungen bei den Tesla'schen Versuchen<sup>1)</sup> gelangt Hr. Oberbeck bei der Integration der Gleichungen

$$(2) \quad \begin{cases} p_1 c_1 \frac{d^2 V_1}{dt^2} + w_1 c_1 \frac{d V_1}{dt} + V_1 + q c_2 \frac{d^2 V_2}{dt^2} = 0, \\ p_2 c_2 \frac{d^2 V_2}{dt^2} + w_2 c_2 \frac{d V_2}{dt} + V_2 + q c_1 \frac{d^2 V_1}{dt^2} = 0 \end{cases}$$

zu der Gleichung vierten Grades

$$(5) \quad \begin{cases} \lambda^4 + \lambda^3 \frac{w_1 p_2 + w_2 p_1}{p_1 p_2 - q^2} + \lambda^2 \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + w_1 w_2 c_1 c_2}{c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)} \\ + \lambda \frac{w_1 c_1 + w_2 c_2}{c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)} + \frac{1}{c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)} = 0. \end{cases}$$

(Beiläufig bemerkt kommt man zu dieser Gleichung auch, wenn man aus den beiden Differentialgleichungen entweder  $V_1$  oder  $V_2$  eliminirt und zwar erhält man dabei für  $V_1$  dieselbe lineare Differentialgleichung vierter Ordnung wie für  $V_2$ .)

Hr. Oberbeck bestimmt nun die Wurzeln der Gleichung (5) unter der Annahme, dass  $w_1 = w_2 = 0$  ist.

Ich möchte mir nun die Bemerkung erlauben, dass man das auch noch in einfacher Weise für den Fall kann, wenn  $w_1 c_1 = w_2 c_2$  ist.

Schreibt man nämlich die Gleichung in der Form

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\lambda^4} + \frac{1}{\lambda^3} (w_1 c_1 + w_2 c_2) + \frac{1}{\lambda^2} (p_1 c_1 + p_2 c_2 + w_1 w_2 c_1 c_2) \\ & + \frac{1}{\lambda} c_1 c_2 (p_1 w_2 + p_2 w_1) + c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2) = 0, \end{aligned}$$

so kann man sich leicht überzeugen, dass die linke Seite sich folgendermaassen darstellen lässt:

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 55. p. 623. 1895.



$$\left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda} w_1 c_1 + p_1 c_1 - q \sqrt{c_1 c_2}\right) \cdot \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda} w_2 c_2 + p_2 c_2 + q \sqrt{c_1 c_2}\right) - \frac{1}{\lambda} q \sqrt{c_1 c_2} (w_1 c_1 - w_2 c_2) - q \sqrt{c_1 c_2} (p_1 c_1 - p_2 c_2) = 0.$$

Setzt man nun

$$w_1 c_1 = w_2 c_2 = w c$$

und

$$\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda} w c = q,$$

so folgt

$$(q + p_1 c_1 - q \sqrt{c_1 c_2})(q + p_2 c_2 + q \sqrt{c_1 c_2}) - q \sqrt{c_1 c_2} (p_1 c_1 - p_2 c_2) = 0$$

oder

$$q^2 + q(p_1 c_1 + p_2 c_2) + c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2) = 0,$$

woraus

$$q = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda} w c = \frac{-(p_1 c_1 + p_2 c_2) \pm \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 q^2 c_1 c_2}}{2}$$

und

$$\lambda = \frac{-w c \mp \sqrt{-2[p_1 c_1 + p_2 c_2 \mp \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 q^2 c_1 c_2}] + w^2 c^2}}{p_1 c_1 + p_2 c_2 \mp \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 q^2 c_1 c_2}}.$$

Setzt man nun

$$\lambda_1 = -\alpha' + i\beta', \quad \lambda_2 = -\alpha' - i\beta',$$

$$\lambda_3 = -\gamma' + i\eta', \quad \lambda_4 = -\gamma' - i\eta',$$

so sieht man sofort, dass  $\beta'$  und  $\eta'$  bei Vernachlässigung von  $w^2 c^2$  in die von Hrn. Oberbeck erhaltenen Werthe von  $\beta$  und  $\eta$  übergehen; ferner ist

$$\alpha' = \frac{w c (p_1 c_1 + p_2 c_2 - \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 c_1 c_2 q^2})}{4 c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)},$$

$$\gamma' = \frac{w c (p_1 c_1 + p_2 c_2 + \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 c_1 c_2 q^2})}{4 c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)}.$$

Für die Dämpfungsfactoren leitet Hr. Oberbeck folgende Näherungswerthe ab:

$$(23) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{w_1 \{p_2 (R + D) - 2 q^2 c_1\} + w_2 \{p_1 (R - D) - 2 q^2 c_2\}}{4 R (p_1 p_2 - q^2)}, \\ \gamma = \frac{w_1 \{p_2 (R - D) + 2 q^2 c_1\} + w_2 \{p_1 (R + D) + 2 q^2 c_2\}}{4 R (p_1 p_2 - q^2)}, \end{cases}$$

wo

$$R = \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 c_1 c_2 q^2},$$

$$D = p_1 c_1 - p_2 c_2;$$

merkwürdigerweise gehen für  $w_1 c_1 = w_2 c_2$  diese Werthe von  $\alpha$  und  $\gamma$  in die obenstehenden für  $\alpha'$  und  $\gamma'$  über.

Im Falle der Resonanz, also wenn  $p_1 c_1 = p_2 c_2$  ist, erhält man für

$$\alpha' = \frac{w c}{2(p_1 c_1 + q \sqrt{c_1 c_2})}, \quad \gamma' = \frac{w c}{2(p_1 c_1 - q \sqrt{c_1 c_2})},$$

während die Näherungswerthe des Hrn. Oberbeck sich auf folgende Form bringen lassen:

$$\alpha = \frac{\frac{w_1 c_1 + w_2 c_2}{2}}{2(p_1 c_1 + q \sqrt{c_1 c_2})}, \quad \gamma = \frac{\frac{w_1 c_1 + w_2 c_2}{2}}{2(p_1 c_1 - q \sqrt{c_1 c_2})}.$$

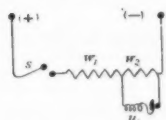
Daraus folgt:

Wenn  $w_1 c_1$  und  $w_2 c_2$  nicht einander gleich sind, so erhält man im Falle der Resonanz angenähert richtige Werthe für die Dämpfungsfactoren, wenn man annimmt, dass in beiden Wickelungen des Transformators die Producte aus Capacität und Widerstand gleich gross und zwar gleich dem arithmetischen Mittel aus  $w_1 c_1$  und  $w_2 c_2$  sind.

Nürnberg, den 22. März 1896.

### 13. *Notiz über den Betrieb der Inductorien und Stimmgabeln von Gleichstromcentralen;* von Peter Lebedew.

Bei dem Gebrauche der Accumulatoren in einem physikalischen Laboratorium, wo die einzelnen Elemente sehr verschieden beansprucht werden und zum Zwecke der Ladung transportirt werden müssen, machen sich alle hiermit verbundenen Nachtheile besonders geltend; es ist deshalb immer vortheilhaft, die Apparate, für welche die im Leitungsnetze vorkommenden geringen Spannungsschwankungen keine wesentliche Rolle spielen, direct an die Centrale anzuschliessen.



Für Apparate, welche mit Unterbrechern arbeiten (Inductorien, Stimmgabeln) ist die acceptirte Gleichstromspannung von 100 bis 110 Volts zu hoch — ist der Strom nicht sehr gering, so entsteht an der Unterbrechungsstelle ein Voltbogen. Durch Abzweigen von einem passenden Widerstande kann jede gewünschte Spannung hergestellt werden: in der Figur bedeuten  $(+)$  und  $(-)$  die Polklemmen,  $(w_1 + w_2)$  den Starkstromrheostaten,  $S$  den Schlüssel und  $u$  den zu betreibenden Apparat.

Versuche ergaben, dass bei 105 Volts Gleichstrom:

a) für ein mittelgrosses Inductorium mit einem Foucault'schen Unterbrecher (Funkenlänge  $l = 15$  cm)  $w_1 = 5$  Ohm,  $w_2 = 2$  Ohm genommen werden können;

b) für ein kleines Inductorium mit Desprezunterbrecher (Funkenlänge  $l = 2$  cm)  $w_1 = 16$  Ohm,  $w_2 = 4$  Ohm.

c) für eine Stimmgabel mit Platincontact konnten an Stelle des Widerstands  $w_1$  drei 16 kerzige Glühlampen genommen werden; der Widerstand  $w_2 = \text{ca. } 5$  Ohm wurde aus einem dünnen ( $d = 0,1$  mm) Neusilberdraht hergestellt.

Einen principiellen Nachtheil hat die angewandte Methode: für dieselbe mittlere Stromstärke im Apparate ist die Spannung an der Unterbrechungsstelle grösser als bei der

Anwendung von Accumulatoren. Diesem, auf keine praktischen Unzuträglichkeiten stossenden Nachtheile, stehen folgende Vorzüge gegenüber:

1. Der Starkstromrheostat ist immer gebrauchsfähig.
2. Er ist handlich, sauber, leicht transportabel und lässt eine Regulirung in weiten Grenzen zu.
3. Wenn er nicht gebraucht wird, so bedarf er auch keiner Wartung.
4. Nicht nur die Anschaffungskosten, sondern namentlich die des Betriebes stellen sich **wesentlich niedriger** als bei Accumulatoren heraus.

Wenn die geschilderte Methode auch sehr einfach und selbstverständlich ist, glaubte ich doch auf sie hier kurz hindeuten zu sollen, weil eine Reihe von Untersuchungen mich von ihrer Brauchbarkeit überzeugt hat.

Moskau, Physik. Lab. d. Univ., im März 1896.

14. *Notiz, betreffend die Natur der Röntgen'schen X-Strahlen; von E. Ketteler.*

Schon beim ersten Bekanntwerden der X-Strahlen hier in Münster habe ich mich in einer mündlichen Unterhaltung mit Hrn. Hittorf gegen die Longitudinalität dieser Strahlen in folgender Weise ausgesprochen.

Dass dieselben nicht sehr merklich gespiegelt und gebrochen werden, scheint darauf hinzudeuten, dass es Strahlen kürzester Wellenlänge sind, deren Brechungsexponent dem Grenzwerthe 1 der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel (für  $\lambda = 0$ )<sup>1)</sup> schon mehr oder minder nahe liegen dürfte.

Da in einer mir heute von Hrn. Winkelmann zugegangenen Broschüre<sup>2)</sup> dieselbe Vermuthung jetzt auch von anderer Seite ausgesprochen ist, so gestatte ich mir, dieselbe hier öffentlich zu wiederholen.

Münster i. W., 30. März 1896.

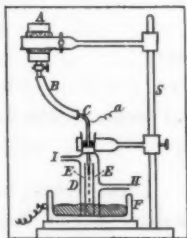
1) Ketteler-Helmholtz, Wied. Ann. **48**. p. 389. 1893; **49**. p. 524. 1893 und **53**. p. 830. 1894.

2) Winkelmann, Ueber einige Eigenschaften der X-Strahlen. Jena 1896. p. 6 Anm.

**15. Bemerkungen zu der Arbeit  
des Hrn. Christiansen über den Ursprung der  
Berührungselectricität; von K. Wesendonck.**

Hr. Christiansen <sup>1)</sup> hat bemerkenswerthe Versuche mitgetheilt, durch welche er den endgültigen Beweis führen zu können hofft, dass die von Volta entdeckte Berührungselectricität durch die Gegenwart von Sauerstoff bedingt werde. Andere Gase könnten eventuell ähnlich wirken, in der Atmosphäre sei aber allein Sauerstoff wirksam. Weiterhin <sup>2)</sup> spricht sich Verf. allerdings weniger bestimmt aus, es heisst dort, nach alledem sei man gezwungen anzunehmen, dass die Potentialdifferenz zwischen Amalgamen und reinem Quecksilber durch Sauerstoff hervorgebracht werde, *oder wenigstens werden könne*. In der That scheint mir die letzte Beschränkung geboten aus einigen Gründen, die man mir in dem Folgenden auseinander zu setzen gestatten möge. Der Zweck dieser Bemerkungen wäre erfüllt, wenn sie Hrn. Christiansen zu einer näheren Aussprache veranlassten, die um so wünschenswerther erscheint, als bei der Knappheit seiner Darstellung Missverständnisse vielleicht nicht ganz ausgeschlossen sind.

Hr. Christiansen lässt Quecksilber oder Amalgame aus einem Gefäss *A* (nebenstehender Figur <sup>3)</sup>) zwischen zwei leitenden Platten *E* einer ausgezogenen Glasröhre entströmen, und in eine abgeleitete eiserne Wanne *F* tropfen. Ein Quadrantelectrometer steht durch den Draht *a* mit der den Strahl bildenden Flüssigkeit, und andererseits mit *F* in Verbindung; der entstehende Ausschlag soll alsdann den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und den Platten *E* messen. Nun erzeugt aber hierbei jeder Tropfen, der auf das Quecksilber in *F* fällt, bez. die



1) Christiansen, Wied. Ann. 56. p. 644—660. 1895; 57. p. 682 bis 693. 1896.

2) l. c. p. 659.

3) Figur ist aus Bd. 56 p. 645 hier reproducirt.

Platten  $E$  trifft, sogenannte Wasserfallelectricität und es nimmt die Atmosphäre eine Ladung an, welche die beobachtete Electrometerablenkung mitbedingen dürfte, sodass es fraglich erscheint, ob die beobachteten Werthe wirklich rein die Potentialdifferenzen Platte—strahlbildende Flüssigkeit darstellen. Quecksilber ist nach Hrn. Lenard's<sup>1)</sup> Angaben besonders stark wirksam, die Grösse der Ladungen erscheint von der Natur der umgebenden Atmosphäre wie von der relativen Geschwindigkeit<sup>2)</sup> der Tropfen gegen diese abhängig. Dass ein Wassertropfcollector die umgebende Luft electricisiren kann, haben Maclean und Goto schon 1890 gefunden, es erscheint daher der specielle Nachweis, dass bei Hrn. Christiansen's Versuchen die Wasserfallelectricität keine Rolle spielt, wohl dringend wünschenswerth.

Sieht man zunächst hiervon ab, so stellt nach meiner Meinung der Electrometerrausschlag folgende Grösse dar. Es bezeichne  $M$  das Metall, aus dem die Quadranten gefertigt,  $E$  die Substanz der Platten  $E$ ,  $J$  das diese umgebende Gas,  $G$  die austropfende Flüssigkeit,  $S$  den Strahl,  $A$  das Potential von dem Behälter  $F$ , dann hat der eine Quadrant das Potential

$$A + Fe | M (Fe = \text{Eisen}),$$

der andere

$$A + Fe | E + E | J + J | S^3) + G | M.$$

Die Differenz beträgt also:

$$- Fe | M + Fe | E + E | J + J | S + G | M$$

oder

$$= M | E + E | J + J | S + G | M$$

und wenn  $G$  ein Leiter erster Klasse:

$$(a) \quad = G | E + E | J + J | S$$

Diese Grösse hat Hr. Christiansen<sup>4)</sup> bei den angegebenen Beobachtungen bestimmt, was nach einer gelegentlichen Bemerkung<sup>5)</sup> wohl auch seinen eigenen Anschauungen entspricht.

1) Lenard, Wied. Ann. 46. p. 628. 1892.

2) Vgl. Usener Beibl. 20. p. 206.

3) Ich setze hier  $J|S$  und nicht  $J|G$ , da man nicht wissen kann ob  $J|G$  bei kurzer Strahldauer sich ganz auszubilden vermag.

4) l. c. p. 647, Tab. I und p. 648, Tab. II.

5) l. c. p. 651.

Bilden sich an den Plattenelectroden Oberflächenschichten, so ist deren eventuelle Wirkung natürlich auch noch zu berücksichtigen. Nun findet sich <sup>1)</sup>, dass bei Amalgamstrahlen die Potentialdifferenz sowohl mit dem Gehalt des Hg an Metall, wie mit dem Rohrdurchmesser und der Dauer des Strahles wächst, während bei reinem Hg solche bestimmte Beziehungen sich nicht zeigen. <sup>2)</sup> Dies wird erklärt durch eine chemische Einwirkung, speciell Oxydation der Oberfläche des Amalgamstrahles, welche mit der Länge von dessen Dauer fortschreitet. In einer sauerstofffreien Atmosphäre sollte alsdann zwischen Amalgamen und reinem Quecksilber eine Potentialdifferenz nicht mehr auftreten, wofür in der That die Tabellen VII, VIII und IX <sup>3)</sup> sprechen. Nun ist es wohl nach keiner Theorie auffallend, wenn eine allmählich eintretende chemische Einwirkung mit entsprechenden electromotorischen Erregungen verbunden ist, die Bildung von Oberflächenschichten des Strahles, wie der Platten *E* muss ja schon eine Veränderung des Contactpotentials zur Folge haben, auch ist ein electromotorischer Einfluss von Gasen nach der Contacttheorie keineswegs ausgeschlossen. <sup>4)</sup> Nach Obigem gibt nun ein Quecksilber- bez. Amalgamstrahl Potentialdifferenzen, die folgenden Werthen entsprechen:

$$\text{Hg} | E + E | J + J | S_1 \text{ } ^5) = D_1$$

$$\text{Am} | E + E | J + J | S_2 = D_2$$

also

$$D_1 - D_2 = d = \text{Hg} | \text{Am} + J | S_1 - J | S_2.$$

Diese Differenz, welche in Wasserstoff und Stickstoff nahe verschwindet, erlaubt aber noch keinen directen Schluss auf die Grösse  $\text{Hg} | \text{Am}$ , wegen der Unbestimmtheit der Differenz  $J | S_1 - J | S_2$ .  $d = 0$  ergibt eventuell

$$\text{Hg} | \text{Am} + \text{Am} | J + J | \text{Hg} = 0,$$

d. h. für ein indifferentes Gas gilt das Spannungsgesetz, während dies für ein chemisch wirksames Gas nicht mehr der Fall.

1) l. c. p. 653.

2) l. c. p. 651.

3) l. c. p. 654 u. 655.

4) Vgl. Schultze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 293. 1881.

5)  $S_1$  bezeichnet den Quecksilber-,  $S_2$  den Amalgamstrahl.



Es soll nicht bestritten werden, dass Hrn. Christiansen's Ansicht über die Rolle des Sauerstoffs vieles für sich hat, aber als definitiv dürften die vorliegenden Versuche wohl nicht anzusehen sein. Die Grösse  $e = V_L - V_H$ <sup>1)</sup>, die Differenz der Potentiale für ein und denselben Amalgamstrahl in Luft und Wasserstoff, wird als Potentialdifferenz zwischen Zinkamalgam und reinem Quecksilber aufgefasst, nach unseren Betrachtungen wäre sie aber

$$= E|L - E|H + L|S - H|S$$

eventuell

$$= E|L - E|H + L|Am - H|Am.$$

Vielleicht gelingt es einmal einen Strahl von so kurzer Dauer herzustellen, dass eine merkliche electromotorische Wirkung mit den umgebenden Medium sich nicht ausbilden kann, also auch keine Wasserfallelectricität entstünde. Liesse man dann einen Quecksilber- und einen Amalgamstrahl durch Hüllen aus demselben Stoffe  $M$  gefertigt und auf demselben Potential  $A$  befindlich abtropfen, so erlangten die Strahlelectroden beide dasselbe Potential  $A + M|J$ . Bliebe jetzt ein Ausschlag am Electrometer aus, so würde das dann allerdings anzeigen, dass Amalgam|Quadrant und Hg|Quadrant gleich sind, also  $Am|Hg = 0$ . Eine Realisirung derartiger Versuche ist mir bis jetzt nicht bekannt.

Berlin, den 23. April 1896.

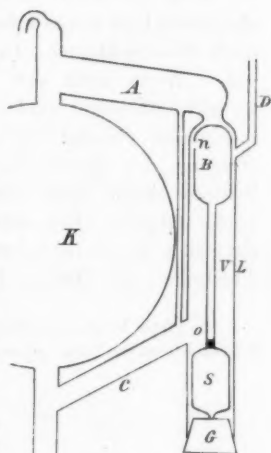
1) l. c. p. 654.

# 16. *Einrichtung an der hahnlosen Quecksilber- luftpumpe; von F. Neesen.*

Bei der hahnlosen Luftpumpe liegt ein Uebelstand, welcher allerdings erst bei hohen Verdünnungsgraden fühlbar wird, darin, dass der Recipient nur während einer kurzen Zeit mit der luftleeren Quecksilberkugel in Verbindung steht, sodass, weil die Luft bei den geringen Ueberdrücken eine merkliche Zeit zum Ueberströmen nöthig hat, der leere Raum nicht ganz ausgenutzt wird.

Diesem Uebelstande wird durch folgende Einrichtung abgeholfen.

An dem Seitenrohre *L* zur Quecksilberkugel ordne ich ein Ventil *SVB* an, welches durch den Auftrieb des Theiles *S* in Quecksilber hochgedrückt das Rohr *A* gegen das zum Recipienten führende Rohr *D* abschliesst. *L* ist am unteren Ende mit einem Gummistopfen verschlossen. In dem, wie *S*, hohlen Theile *VB* des Ventils sind 2 Oeffnungen, eine kleinere *o* und eine grössere *n*.



Da durch das hochgedrückte Ventil *A* von *D* abgeschlossen ist, kann die von dem in der Kugel *K* aufsteigendem Quecksilber verdrängte Luft nicht nach *D* und dem Recipienten zurück, sondern tritt in der gebräuchlichen Weise aus. Bei diesem Aufsteigen des Quecksilbers füllt sich der Innenraum *VB* des Ventiles hauptsächlich durch Oeffnung *n*. Das in *VB* eingelaufene Quecksilber drückt durch seine Schwere beim Zurückfallen des Quecksilbers aus *K* heraus das Ventil nieder; wodurch die Verbindung zwischen *D* und *A* hergestellt, somit ein Ueberströmen der Luft aus dem Recipienten nach *K* während der ganzen Zeit des Sinkens des Quecksilbers ermöglicht

wird. Da sich der Raum  $VB$  langsam durch die enge Oeffnung  $o$  entleert, so erhält schliesslich der Auftrieb von  $S$  das Uebergewicht und drückt das Ventil hoch, damit  $A$  gegen  $D$  abschliessend. Um diesen Abschluss gerade vor dem Wiederbeginn des Aufsteigens des Quecksilbers in  $K$  zu bewirken, kann sowohl die Ausflussöffnung  $o$ , wie auch namentlich der Raum  $S$  durch stärkeres oder geringeres Einfüllen von Quecksilber regulirt werden. Die bei  $S$  gezeichnete Oeffnung wird nach Regulirung verschlossen.

Anfänglich, wenn die Verdünnung noch nicht vorgeschritten ist, wird das Ventil  $SVB$  durch die oberhalb  $B$  zusammengedrückte Luft etwas hinuntergepresst, sodass wenige Luftblasen nach  $D$  zurücktreten. Doch hört dieses nach 2—3 Kolbenzügen auf. Wenn auch der trockene Ventilschliff gegen grössere Drucküberschüsse nicht dicht hält, so drängt doch bei den minimalen Druckunterschieden in der kurzen Zeit des Aufsteigens von Quecksilber in  $K$  durch die engen Ritzen des Schliffes keine Luft von  $A$  nach  $D$  über, wovon man sich leicht dadurch überzeugen kann, dass in einer an der Pumpe sitzenden Geissler'schen Röhre die Lichterscheinung beim Aufsteigen des Quecksilbers keine Aenderung erfährt.<sup>1)</sup>

1) Diese Ventileinrichtung wird vom Glasbläser Niehls, Berlin N, Schönhauserallee 168a geliefert.

eff-  
das  
D  
er-  
en,  
der  
ck-  
ird

ten  
en-  
nen  
gen  
ere  
len  
nf-  
les  
ich  
pe  
im

N,